

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

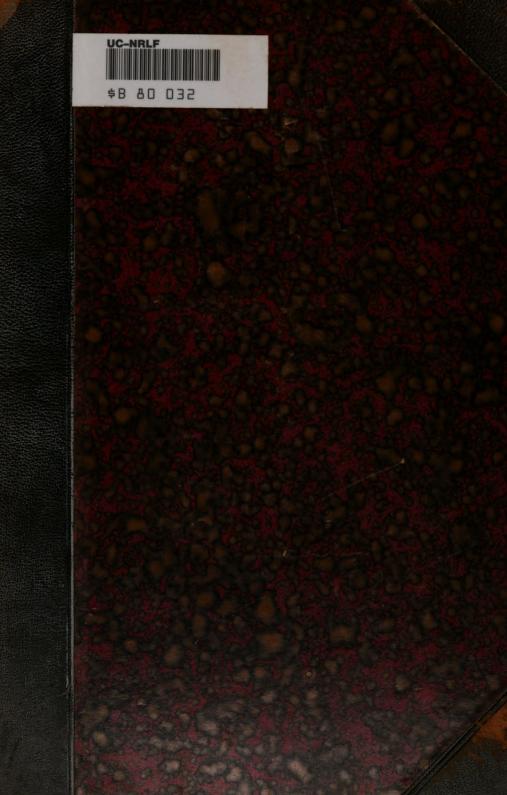
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

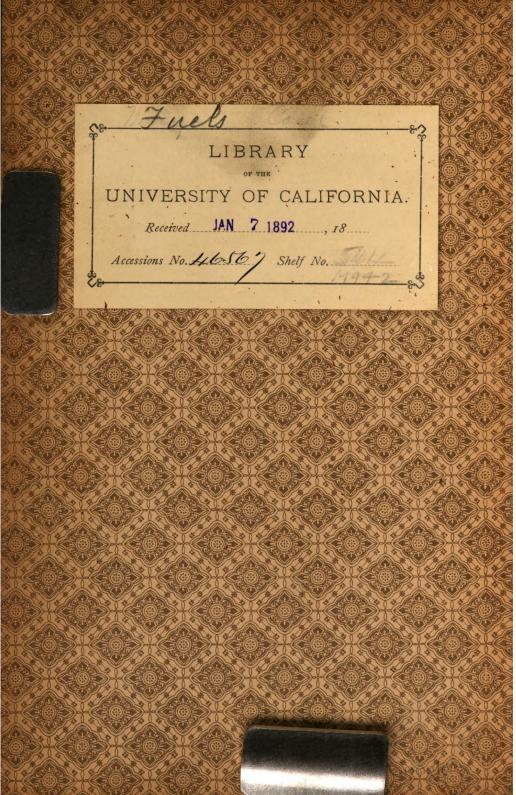
We also ask that you:

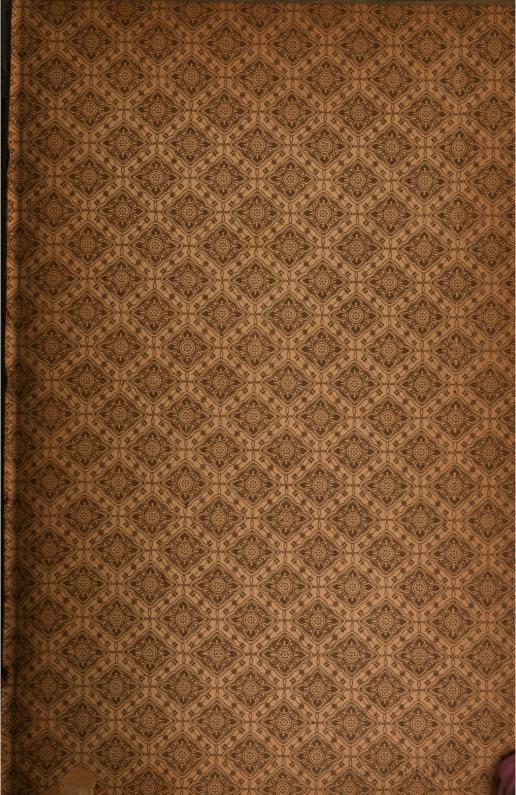
- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/







### DIE

## CHEMIE DER STEINKOHLE.

#### DIE

# CHEMIE DER STEINKOHLE

FÜR LEHRENDE UND LERNENDE
AN HÖHEREN UND MITTLEREN TECHNISCHEN SCHULEN,
INSBESONDERE MONTAN-LEHRANSTALTEN, SOWIE
ZUM SELBSTUNTERRICHT FÜR CHEMIKER, BERG- UND
HÜTTENLEUTE UND INGENIEURE

VON

### DR. F. MUCK

VORSTEHER DES BERGGEWERKSCHAFTLICHEN LABORATORIUMS
UND LEHRER DER CHEMIE AN DER WESTFÄLISCHEN BERGSCHULE
ZU BOCHUM.

ZWEITE GRÖSSTENTHEILS UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE DER "GRUNDZÜGE UND ZIELE DER STEINKOHLENCHEMIE".



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN 1891.

TP325

Alle Rechte besonders das der Uebersetzung vorbehalten.

46567

### Vorwort zur ersten Auflage.

Vor etwa 10 Jahren sah ich mich vor die doppelte Aufgabe gestellt: 1. einem Laboratorium vorzustehen, welches als chemische Versuchsstation den Interessen der westfälischen Bergbauindustrie gewidmet sein sollte und 2. als Lehrer der Chemie zu wirken an einer aus jener erwachsenen Lehranstalt.

Die Nothwendigkeit, die Chemie der Steinkohle allgemach zu meiner Spezialität zu machen, erheischte selbstverständlicherweise die umfassendste Kenntnissnahme von der vorhandenen einschlägigen Literatur. Hierbei aber musste sich (wie für jeden in ähnlicher Lage Befindlichen) gar bald die Thatsache ergeben, dass in Lehr- und Handbüchern — und zwar gerade denen der reinen und technischen Chemie — von Steinkohlenchemie gar wenig, und unter dem Wenigen theils thatsächlich Unrichtiges, theils auf falschen willkürlichen Voraussetzungen Basirendes enthalten war.

Mehr noch fand sich zu lernen aus Büchern wie G. Bischof's chem. und phys. Geologie und Percy's Metallurgie. Das Meiste und Beste aber fand sich zerstreut in neueren Jahrgängen von Zeitschriften. Erst in den allerneuesten Bücherauflagen hat die Journalliteratur des verflossenen Decenniums Berücksichtigung gefunden.

Lange bevor ich jedoch mit kritischer Sichtung des vorhandenen literarischen Materials weit genug gekommen sein konnte, um für eigene Untersuchungen geeignete Angriffspunkte gefunden zu haben, trat die Aufgabe an mich heran, neben oder nach allgemeiner Chemie meinen Schülern das denselben speziell wichtige Kapitel Steinkohlenchemie vorzutragen.

Aus einem neben dem freien Vortrag gegebenen Diktat entwickelten sich später (nur für die eigenen Schüler bestimmte) autographirte Hefte.

Die immer und immer wiederkehrenden häufigen Anfragen und Interpellationen von Technikern und Fachgenossen befestigten meine Meinung, dass eine, wenn auch vorerst kleine, chemische Monographie der Steinkohle Vielen willkommen sein werde und für Manche der auf dem Titel Genannten Bedürfniss sein müsse.

Nicht in der Lage, auf eine gleichartige Monographie mich stützen zu können, habe ich geglaubt, die Uebersichtlichkeit des an sich spröden Stoffes zu erleichtern, indem ich in den einzelnen Kapiteln nicht zu Vielerlei nebeneinander gestellt, sondern vielmehr nahe Verwandtes oftmals getrennt behandelt habe, ohne dass jedoch dadurch allzu oftes Zurückverweisen nöthig geworden wäre.

Ich rechne es mir zur Ehre, durch eingehenderes Referiren verdienstvolle Arbeiten wie die von Richters, Baltzer, E. v. Meyer u. A. zur Kenntniss in weiteren Kreisen gebracht zu haben, wie ich es nicht minder auch für meine Pflicht gehalten habe, Unstichhaltigem durch angemessene Beleuchtung oder Nichterwähnung zum verdienten Vergessenwerden mit zu verhelfen. Besondere Kürze oder besondere Ausführlichkeit der Behandlung einzelner Gegenstände glaube ich an den betr. Stellen ausreichend motivirt zu haben, und wird man, wie ich hoffe, auch die Nichtbesprechung gewisser Dinge, wie allgemeiner Methoden — Verbrennungsanalyse z. B. — für hinreichend gerechtfertigt erachten.

Auf den Analysentabellen — wenigstens den Tabellen I und Ia — wird wohl mancher Praktiker manche ihm gerade erwünschte Analysenbeispiele vermissen. Ich muss es selbst beklagen, nicht aus einer noch grösseren Anzahl von Analysen auswählen gekonnt zu haben. Jedoch habe ich die Beibringung weiteren analytischen Materials überhaupt nicht mehr abwarten können und durfte aus dem vorhandenen erstens nur Analysen solcher Kohlen auswählen, von welchen auch die Cokesausbeute bestimmt war, und wollte aber zweitens auch typische Beispiele zur Erläuterung des Textes geben und nicht umgekehrt einen Analysenkatalog mit Text herausgeben.

Die Analysen, bei welchen als Analytiker "Berggewerkschaftliches Laboratorium" angegeben ist, sind von mir und den früheren und jetzigen Assistenten am bergg. Laboratorium, den Herren A. Sauer, Dr. J. Ziegler, B. Platz, F. Schön und V. Düesberg ausgeführt.

Bochum im Januar 1881.

Muck.

### Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste Auflage dieses Buches hat eine überaus günstige Beurtheilung im In- und Ausland gefunden — trotz der Mängel und Lücken, deren ich mir klar bewusst war. Eine Rügung dieser würde mir die Arbeit des Bessermachens sicherlich er-Die ganz vereinzelten Ausstellungen eines leichtert haben. Literaten (- der nebenbei auch Chemiker ist -) waren dazu schlechterdings nicht angethan. Die Meinung desselben, dass das Buch "keineswegs übersichtlich" sei, vermochte mich, ernstester Prüfung ungeachtet, nicht davon abzubringen, die Gliederung des Stoffes im Wesentlichen beizubehalten. Das eingestandene Unvermögen desselben Literaten, die "Ziele" zu erkennen, konnte mich ebensowenig bestimmen, dieses Wort neben "Grundzüge" auf dem Titel ganz weg zu lassen. Denn heute wie damals ist es ein erstrebenswerthes Ziel der Forschung über Steinkohle: über die nähere Zusammensetzung und den Bildungsprozess eines so interessanten und wichtigen Naturerzeugnisses Klarheit zu gewinnen. Und von der Erreichung dieses Zieles sind wir noch immer sehr weit entfernt. trotz der denkwürdigen Forschungsresultate von Gümbel's, mit welchen ein mächtiger Schritt in der Erkenntniss des Ursprungs der Steinkohle vorwärts gethan ist.

Die Kapitel I-IV und VII haben so gut wie keine Erweiterung und Umarbeitung erfahren — eine nur geringe auch die Kohlenanalysentabellen aus den in der ersten Vorrede angegebenen Gründen. Sehr viel mehr ist dies der Fall bei den Kapiteln V, VI und VIII, und eine sehr bedeutende Erweiterung musste der (für einen solchen sogar etwas gross gerathene) "Anhang" erfahren wegen der eminenten Fortschritte, welche in der technischen Ausbeutung der Edukte in den letzten neun Jahren gemacht worden sind.

Eine innerhalb dieses Zeitraumes entstandene werthvolle Literatur, wie sie vornehmlich durch die Spezialwerke von G. Lunge und G. Schulz vertreten ist, lieferte reichlichen Stoff zu dieser Erweiterung, bei welcher nächst zahlreichen schätzbaren Privatmittheilungen meine eigenen Ermittelungen nur einen bescheidenen Platz einnehmen. An solchen überhaupt haben ausser den im Text und in der Vorrede zur ersten Auflage Genannten thätigen Antheil genommen die Herren Assistenten S. Schmitz, Dr. J. Preusser, Dr. H. Hirzel und Paul Siepmann. Letzterem schulde ich besonderen Dank für die selbständige Weiterbearbeitung des Abschnittes 2 im Kapitel V und für die Unterstützung bei der Korrektur, einem Geschäfte, in welchem ich mich bei der ersten Auflage als ein Stümper ohne Gleichen gezeigt habe.

Bochum im Sommer 1890.

Muck.

### Inhalts-Verzeichniss.

# Kapitel I.

Die Bestandtheile der Steinkohle.	Scite
Allgemeines über prozentische Zusammensetzung und nähere Bestandtheile	ocite
(Constitution)	1
Kapitel II.	
Die Steinkohlen-Gattungen.	
Klassifikation der Steinkohlen nach ihrem Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluss und an offener Luft. — Bemerkungen über anderweite Klassifikationen	8
Kapitel III.	
Kapitei III.	
Abhängigkeit der Eigenschaften, namentlich der Schmelzbarkeit, der Cokesausbeute, des Aufblähungsgrades und der Flammenbeschaffenheit von der prozentischen Zu-	99
sammensetzung (ausschliesslich der Aschenbestandtheile)	22
Kapitel IV.	
Einfluss des Aschengehaltes auf die Höhe der Cokesausbeute, die Beschaffenheit der bei der Tiegelvercokung sich ergebenden Rückstände und Flammen	34

Kapitel V.	Seite
Die mechanischen Gemengtheile der Steinkohle	
(mit Ausschluss der Aschenbestandtheile und der Schwefelverbindungen)	
	38
A 01 1 11	39
	44
	46
C. Cannelkohle	48
E. Brandschiefer	56
F. Faserkohle	58
Der Charakter der Flötzkohle, bedingt durch deren	50
Ungleichartigkeit	59
Vorläufiges über die Mikrostruktur der Kohlen .	63
2. Die harzartigen (löslichen) Bestandtheile	65
3. Der Wassergehalt und die Hygroskopicität	.73
4. Die in den Kohlen eingeschlossenen Gase	77
5. Die von der Kohle exhalirten Gase	86
Kapitel VI.  Die mineralischen (und Aschen-)Bestandtheile einschliesslich des Schwefels	88
<del>-</del>	
Die Veränderungen, welche die Steinkohlen bei gelindem Erhitzen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erleiden. Verwitterung und Selbstentzündung	104
Kapitel VIII.	
Ansichten über die Constitution der Steinkohle und die chemischen Vorgänge bei ihrer Bildung. — Versuche zur künstlichen Bildung der Steinkohle und die Beziehungen der Steinkohle zu den anderen fossilen Brennstoffen	. 134
Anhang.	
I. Ueber die Berechnung der Brennkraft (des Brennwerthes) und der Heizkraft (des Heizwerthes) aus der Elementarzusammensetzung. Verdampfungsversuche .	185

	Seite
II. Allgemeines über die Edukte aus der Steinkohle (Destil-	
lationsprodukte) und deren Weiterverarbeitung	194
A. Coke (als Haupterzeugniss)	197
B. Coke (als Nebenerzeugniss)	217
C. Theer (Gewinnung, Anwendung, Verarbeitung, Theerfarben	
u. s. w.)	218
D. Ammoniakwasser	238
E. Gas (Leuchtgas)	244
III. Sonstige Industriegase ausser Leuchtgas	248
Erdöl und Erdgas. Deren vermeintlichen Beziehungen zu	
Kohle	257
Nachträge	259
Tabellen I $-V$ 260-	-274
Tab. I: Nicht backende Gaskohle.  Backende Gaskohle.  " Ia: Fett- oder Backkohlen.  " Ib: Magere bis anthracitische Kohlen.	n.
" II: Gleich und ähnlich zusammengesetzte Kohlen.	
" III: Kohlenarten.	
" IIIa: Flötze von ungleichartiger Zusammensetzung.	
, IV: In Kohle eingeschlossene Gase.	
" IVa: Von Kohle exhalirte Gase.	
" V: Destillationsprodukte der Kohle.	
Sachregister	275
Ortsregister	280
Namanesvarzaichniss	989

### Berichtigungen.

```
Seite 29 Zeile 10 v. o. statt einen einfachen lies: zu einem einfachen.
                       " Cockesausbeute lies: Cokesausbeute.
          " 14 v. u.
                        " zurückgehaltenen Menge Wasser sind lies: zurückgehaltene Menge Wasser ist.
     73
             15 v. o.
                        " Oxydation der: fällt weg.
              3 v. u.
                         " B4 H10 lies: C4 H4.
               7 v. u.
                         " welches lies: in welchem.
               2 v. u.
                        " Naphthalin lies: Naphtalin.
               I V. O.
  " 146 erste Formel links: dasselbe.
  " 150 Zeile 9 v. o. erste Formel links: dasselbe.
  " 150 zweite Horizontale der linken Strukturformel muss zwischen den beiden Kohlenstoffatomen
                nur ein Bindestrich stehen.
  " 153 fehlt im linken Acetylen-Molekül ein Bindestrich.
  " 164 Zeile 4 v. u. statt Dopplarit lies: Dopplerit (in Anm. 1).
  " 173 " 5 v. o. " Cellukose lies: Cellulose.
  " 190 letzte Zeile der Anmerkung statt Wasserstoff lies: Kohlenstoff.
  " 221 Textzeile 5 v. u. statt Naphthalin lies: Naphtalin.
  " 223 Zeile 19 v. o. statt Acethylenreihe lies: Acetylenreihe.
  " 223 Unter VIII statt Naphthalin u. Methylnaphthalin lies: Naphtalin u. Methylnaphtalin.
```

" 259 Zeile 2 v. u. statt Indigkupe lies: Indigküpe.



#### I. KAPITEL.

### Die Bestandtheile der Steinkohle.

# Allgemeines über prozentische Zusammensetzung und nähere Bestandtheile (Constitution). (Physikalische Eigenschaften.)

Die Bestandtheile der Steinkohle — und der übrigen fossilen Brennstoffe (Braunkohle, bituminöser Schiefer und Torf) — sind theils organische, theils unorganische. Die letzteren — die mineralischen oder Aschenbestandtheile — bleiben hier zunächst ausser Betracht und werden auch in den nächstfolgenden Kapiteln nur beiläufig, im Kap. VI aber eingehender für sich besprochen.

Die Elemente der organischen Bestandtheile der fossilen Brennstoffe überhaupt sind die der lebenden Pflanzen, von welchen sie unzweifelhaft abstammen, nämlich Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N), auch Schwefel in geringer Menge. Diese vier resp. fünf Elemente, aus welchen die ungeheuer mannigfaltigen Erzeugnisse des organischen Lebens aufgebaut sind, finden sich darin in den wechselndsten Gewichtsverhältnissen mit einander vereinigt.

Die prozentische Zusammensetzung der Steinkohle ist wiederum eine sehr wechselnde und unterscheidet sich von derjenigen der anderen fossilen Brennstoffe, und mehr noch von

Muck, Steinkohlen-Chemie. 2. Aufl.

Digitized by Google

der der lebenden Pflanzen zunächst durch das bedeutendere Vorwiegen des Kohlenstoffes gegen die anderen drei Elemente, wie aus nachstehender Zusammenstellung durchschnittlicher prozentaler Zahlen ersichtlich:

	C.	H.	O.	N.
Holzfaser .	50	6	43	1
Torf	<b>59</b>	6	33	2
Braunkohle	69	5,5	25	0,8
Steinkohle	82	<b>5</b> .	13	0,8
Anthracit.	95	2,5	2,5	Spur

Aus der nun folgenden Tabelle, worin Wasserstoff und Sauerstoff auf die gleiche Menge Kohlenstoff (1000 Gewichtstheile) bezogen sind, ergiebt sich eine stetige Abnahme von Sauerstoff und Wasserstoff von der lebenden Pflanze (d. h. dem Holz) an bis zum ältesten fossilen Brennstoff — dem Anthracit. Eine Zunahme dagegen zeigt der sog. disponible Wasserstoff, jedoch nur bis zu den älteren Steinkohlen (bis Nr. 6), von welchen ab bis zum Anthracit eine Abnahme erfolgt. (Unter disponiblem Wasserstoff ist diejenige Menge Wasserstoff verstanden, welche als nicht an Sauerstoff gebunden gedacht werden kann, also der Gesammtwasserstoff minus 1/8 O.)

Auf 1000 Gewichtstheile ist enthalten in:

	O	H	H
		Summe	disponibel
1. Holz	830,7	121,8	18,0
2. Torf	557,6	98,5	28,9
3. Lignit	424,2	83,7	30,7
4. Englische Gaskohle	183,2	59,1	36,2
5. Gaskohle v. Zeche Holland (Westfalen)	133,1	60,0	43,3
6. " " Hannover ( " )	102,5	57,8	44,7
7. Cokeskohle v. " Prosper ( " )	74,6	<b>52,</b> 0	42,7
8. Sinterkohle a. d. Wurmrevier (b. Aachen)	67,6	45,4	36,9
9. Sandkohle von Zeche Langenbrahm			
(Westfalen)	42,2	40,7	35,4
10. Anthracit vom Piesberg (b. Osnabrück)	46,2	17,2	11,5

Diese stufenweise Aenderung in dem Verhältniss der Bestandtheile zu einander erklärt sich aus dem Verhalten der Pflanzensubstanz bei der trockenen Destillation und bei theilweiser Zersetzung unter Wasser, wobei vorzugsweise Wasserstoff und Sauerstoff zur Ausscheidung gelangen. Wasserstoff scheidet sich theils in Verbindung mit Kohlenstoff — vorwiegend als CH<sub>4</sub> (Sumpfgas, syn. Grubengas, Methylwasserstoff, Methan) — theils in Verbindung mit Sauerstoff — als Wasser — aus; Kohlenstoff ausserdem mit Sauerstoff verbunden als CO<sub>2</sub> (Kohlendioxyd, Kohlensäure).

Als Zersetzungsrückstand verbleiben wesentlich Gemenge fester ternärer, aber jedenfalls komplizirt zusammengesetzter Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Der ausserdem in Spuren bis zu 2% vorhandene Stickstoff stammt wesentlich von den z. Th. der Zersetzung entgangenen stickstoffhaltigen Begleitern des Zellstoffs (den eiweissartigen Stoffen oder Proteinkörpern), z. Th. auch von nachweislich vorhandenen thierischen Resten. Auf der Gegenwart des Stickstoffes beruht das Auftreten von Ammoniak in den Produkten der trockenen Destillation und der alkalischen Reaktion der wässerigen Destillate aus der Steinkohle. Die des Holzes und der Braunkohle reagiren wegen überwiegend vorhandener Essigsäure — welche in den Destillaten der Steinkohle nicht enthalten ist — sauer.

Anderweite Unterschiede zwischen Steinkohle und den anderen fossilen Brennstoffen, sowie deren als bestehend ant genommenen Beziehungen zu einander kommen in späteren Kapiteln zur Sprache. Aus dem bisher Gesagten geht jeden falls zur Genüge hervor, dass die Steinkohle das Produkt der am weitesten vorgeschrittenen Zersetzung von Pflanzensubstanz ist.

Die Substanz der Steinkohle ist keinesfalls — selbst da nicht, wo sie äusserlich völlig gleichartig erscheint, — als einfache chemische Verbindung aufzufassen; ja vielleicht nicht einmal als Gemenge von ähnlichen (einer sog. homologen) Reihe angehörenden Verbindungen. Obgleich es eine noch ungelöste Aufgabe ist, und wahrscheinlich auch bleiben wird, die verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, aus welchen die Steinkohlen und deren gröbere Gemengtheile bestehen, von einander zu trennen, oder doch einzelne derselben zu isoliren, so hat man doch allen Grund anzunehmen, dass die Steinkohle, wie viele andere Natur- und Umsetzungsprodukte, auch ein Gemenge verschiedener und vielleicht auch sehr mannigfaltiger Kohlenstoffverbindungen ist.

Die früher gemachte Annahme (welcher selbst in vielen neueren Werken der Platz nicht versagt ist), dass freier Kohlenstoff einen Bestandtheil der Steinkohle ausmache, ist gänzlich unzulässig. Es giebt keine Analogie, welche diese Annahme als berechtigt erscheinen lassen möchte, und ist man zu derselben wohl dadurch gelangt, dass man früher den bei der trockenen Destillation der Steinkohle verbleibenden Rückstand, welcher (abgesehen von den beigemengten Aschenbestandtheilen) allerdings zum allergrössten Theil aus Kohlenstoff besteht, für reinen Kohlenstoff hielt, was aber keineswegs der Fall ist. Aber selbst wenn dem so wäre, so würde dies keinen Beweis für die Präexistenz von freiem Kohlenstoff abgeben, den man ja auch nie in Zucker, Stärkemehl u. a. Körpern angenommen hat, obgleich diese Körper beim Glühen unter Luftabschluss ebenfalls einen fast nur aus Kohlenstoff bestehenden Rückstand hinterlassen.

Schmelzbare (backende) Steinkohle erleidet beim Erhitzen keine theilweise Schmelzung; sie schmilzt als Ganzes wie z. B. Zucker auch, und hinterlässt wie dieser einen kohlenstoffreichen, geschmolzen erscheinenden Rückstand.

Zwei prozentisch ganz gleich zusammengesetzte Kohlen können ihrer Konstitution nach doch ganz verschieden, d. h. Gemenge verschiedener Verbindungen sein und demgemäss auch verschiedene äussere Eigenschaften besitzen und sich auch chemisch ganz verschieden verhalten, z. B. bei der trockenen Destillation qualitativ und quantitativ verschiedene Zersetzungsprodukte liefern. Es können bei Kohlen mit einem Wort Fälle

von Isomerie vorliegen, wie sie bei einfachen chemischen Verbindungen ja bekanntlich sehr häufig sind 1).

Beispielen solcher Art sei Folgendes<sup>2</sup>) vorangestellt:

Cellulose, Stärke und Gummi sind isomere Verbindungen. Sie besitzen die gleiche, der (empirischen) Formel  $C_6H_{10}O_5$  entsprechende prozentische Zusammensetzung. (Sie gehören zu der mit "Kohlehydrate" bezeichneten Reihe von Verbindungen — so bezeichnet, weil Wasserstoff und Sauerstoff darin in gleichem Atomverhältniss enthalten sind, wie im Wasser.)

Erhitzt man gleiche Mengen der vorgenannten drei Körper unter ganz gleichen Bedingungen im bedeckten Platintiegel rasch und so lange als noch brennbare Gase entweichen und wägt nach dem Erkalten, so ergiebt sich:

bei Cellulose ein Kohlenrückstand von 6,71 % 3)

- "Stärke " " " 11,30 "
- "Gummi " " 20,42 "

(Natürlich beziehen sich diese Zahlen auf aschenfrei berechnete Substanz.)

Der Cellulose-Rückstand ist nicht geschmolzen — oder zeigt doch nur Spuren von Schmelzung<sup>4</sup>) — und besitzt noch die Form der angewandten Substanz.

Der Stärke-Rückstand ist geschmolzen, stark aufgebläht und erinnert entschieden an Backkohlen-Cokes.

Der Gummi-Rückstand dagegen ist bedeutend dichter, weniger glänzend wie der vorige, mehr braunschwarz, bunte

<sup>1)</sup> Muck, Chemische Aphorismen über Steinkohlen, pag. 15.

<sup>2)</sup> Ibid. pag. 15 u. 16.

<sup>3)</sup> Muck, — über das Einäschern. — Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie XIX pag. 131.

<sup>4)</sup> Mills (Journ. of the Soc. of chem. Ind. 1885) hat den Destillationsrückstand von Cellulose zu 29,6% angegeben; offenbar hat er bei einer viel niedrigeren Anfangstemperatur gearbeitet als bei der eines rasch zum Glühen gebrachten Platintiegels. Auf Mills' (und Foster's) auf diesen Gegenstand Bezug habenden Angaben und Ausführungen wird im nächsten Kapitel noch einmal zurückgekommen werden.

Anlauffarben (wie manche Cokes) zeigend und dem Coke "backenter Sinterkohlen" (s. Seite 13) gleichend.

Dass die flüchtigen Destillationsprodukte bei jedem der drei Kohlehydrate andere sein müssen, geht nicht nur aus der ungleichen Menge der verbleibenden Rückstände hervor, sondern auch daraus, dass die entweichenden Gase mit ganz verschiedenen Flammen brennen.

Bei Cellulose und Stärke sind dieselben erheblich grösser als beim Gummi; bei den ersten beiden von Anfang bis zu Ende stark leuchtend; bei Gummi dagegen zu Anfang äusserst schwach, dann etwas stärker und gegen Ende wieder schwach leuchtend.

Ein ähnlich verschiedenes Verhalten wie die drei Kohlehydrate zeigen denn auch manche prozentisch fast gleich zusammengesetzte Kohlen, z. B. die Kohlen No. 1 und 2 der nachstehenden kleinen Tabelle. Auch die äussere Beschaffenheit zweier oder mehrerer Kohlen kann bei annähernd gleicher prozentischer Zusammensetzung eine ganz verschiedene sein, wie die nachstehenden Analysen No. 3 und 4 zeigen.

	Aschenfrei berech- nete Kohle			Auf 1 sto	Cokes- aus-		
	º/o C	⁰/₀ H	0/0 O + N	dispo- nibler	gebun- dener	in Summa	beute
1. Glanz- und Streifkohle von der westfäl. Zeche Pluto, Flötz Hannibal 2. Glanzkohle von der westfäl. Zeche Hannibal, Flötz Mathilde	85,443 85,379 81,642	.5,230	9,350 9,390	47,35 46,88 57,39	13,70 13,78 18,65	61,05 60,63 76,04	71,63 67,89 58,66
4. Cannelkohle von der westfäl. Zeche Hansa, Flötz Katharina	79,542	6,015	14,443	52,92	22,70	75,62	57,92

Es geht daraus hervor, dass man durchaus nicht sichere Schlüsse von der prozentischen Zusammensetzung auf Beschaffen-

heit und Verhalten der Kohlen in der Hitze (und umgekehrt) ziehen kann.

Im Allgemeinen freilich stehen prozentische Zusammensetzung und Eigenschaften in naher, aber doch nur selten in einfacher Beziehung zu einander, wie später noch näher erörtert werden wird.

Die Ansichten, welche man sich über die experimentell nicht feststellbare nähere Zusammensetzung, d. h. also die Constitution der Kohlen gebildet hat, sollen im Zusammenhang mit den Ansichten über die muthmassliche Bildungsweise der Steinkohle im Kap. VIII besprochen werden.

Weit mehr als die Kenntniss der prozentalen Zusammensetzung giebt das überdies in technischer Beziehung hochwichtige Verhalten der Kohlen beim Erhitzen unter Luftabschluss ein Mittel ab, die verschiedenen Steinkohlen zu charakterisiren und zu klassifiziren.

Es wird hierbei vorläufig davon abgesehen, dass die Kohlen nicht selten Gemenge verschieden zusammengesetzter und sich verschieden verhaltender "Kohlenarten" sind, und werden jene als homogene Körper angenommen.

Es hat keinen rechten Zweck, die physikalischen Eigenschaften der Steinkohlen im Allgemeinen zu besprechen, da jene einerseits durch das Vorhandensein resp. Vorwiegen der einen oder andern der "Kohlenarten" (s. Kap. V, 1.) bedingt sind und namentlich bei diesen beschrieben werden, anderseits aber auch, weil sie durch lokale Bedingungen, Aschengehalt u. s. w. in ein und demselben Flötz — selbst auf kurze Entfernungen — erhebliche Aenderungen erleiden können.

### II. KAPITEL.

### Die Steinkohlen-Gattungen.

(Hierzu Tabelle I 1).

### Klassifikation der Kohlen nach ihrem Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluss und an offener Luft. Bemerkung über anderweite Klassifikation.

Die Steinkohlen erleiden beim Erhitzen in mehr oder weniger verschlossenen Gefässen entweder gar keine merkliche äusserliche Veränderung, oder sie erleiden eine mehr oder weniger vollständige Schmelzung mit oder ohne Volumenvermehrung.

Hierauf beruht die schon ziemlich alte (1836 von Karsten aufgestellte) Eintheilung in Sand-, Sinter- und Backkohlen.

Die gedachten Verschiedenheiten bedingen die Verwendung dieser drei Hauptkohlengattungen zu verschiedenen nachher zu besprechenden technischen Zwecken.

Es ist hier die Bezeichnung Kohlengattung erstlich im technischen Sinne, und dann im Gegensatz zu Kohlenart gebraucht.

Unter Kohlengattung ist also die (Sand-, Sinter- oder Back-) Kohle als Ganzes, gleichsam das ganze Fördergut be-

<sup>1)</sup> Die Analysenbeispiele sind im laufenden Kapitel weder gruppenweise noch einzeln citirt, und es wird daher empfohlen, beim Lesen des Textes die Tabelle I aufzulegen. Die Kohlengattungen sind im Allgemeinen in der Reihenfolge und mit der gleichzeitigen Bezeichnung der Gruner'schen "Typen" und unter sich wiederum nach den Ländern resp. einzelnen Gebieten geordnet, diese Gruppen aber wiederum nach der Cokesausbeute. Die Gruner'schen Typen 3 u. 4 sind nicht getrennt aufgeführt, sondern unter der Bezeichnung "Backkohle" zusammengefasst.

treffender Flötze oder Flötzpartien verstanden, unter Kohlenarten dagegen die verschieden beschaffenen und verschieden zusammengesetzten Kohlen (-Varietäten, wenn man will), aus welchen manche Flötze oder Flötzpacken bestehen. Die Kohlenarten stehen mithin zu den Kohlengattungen in derselben Beziehung wie die Mineralien zu den daraus bestehenden Felsarten.

Hier ist zunächst nur von den Kohlengattungen die Rede, während die Kohlenarten im Kap. V besonders besprochen werden.

Man pflegte früher ganz allgemein Kohlen in der Weise auf ihre Schmelzbarkeit (resp. Vercokebarkeit) zu prüfen, dass man die gepulverte Kohle (1/4, 1/8 Pfd. oder mehr) in Thontiegeln eingestampft und bei ziemlich fest aufgesetztem Deckel längere Zeit einer starken Glühhitze (im Holzkohlen- oder Cokesfeuer) aussetzte. Von der Beschaffenheit der so erhaltenen Cokeskuchen schloss man auf die Qualität der Cokes, welche die betr. Kohlen beim Grossbetrieb liefern würden.

Eine ähnliche Prüfungsart ist die noch übliche in der Thonpfeife, wobei man sich ausserdem noch gestattet, aus der Brenndauer und Leuchtkraft der aus dem Pfeifenstiel strömenden angezündeten Gase Schlüsse auf die etwaige Verwendbarkeit der Kohle zur Gaserzeugung zu ziehen. Das Letztere ist eine unsichere Sache. Namentlich aber lässt die Beschaffenheit der im Tiegel oder Pfeifenkopfe erhaltenen Cokes doch nicht unmittelbar auf das Ergebniss des Ofenbetriebes schliessen, weil die Art der Erhitzung in beiderlei Fällen nicht die gleiche ist. Endlich gestattet die Vercokung in Tiegel oder Pfeife nicht wohl eine Bestimmung der Cokesausbeute, und ist, wenn auch überall ausführbar, doch nicht sonderlich bequem und ziemlich zeitraubend.

In neuester Zeit wendet man eine andere Methode an, welche der Hauptsache nach in Folgendem besteht:

Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen vorher gewogenen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, lässt erkalten und wägt. Der ganze Versuch ist in wenigen Minuten beendigt, dabei aber Folgendes wohl zu beachten:

- 1. Die angegebene Flammenhöhe (18 cm) darf wohl überschritten, aber nicht geringer gewählt werden.
- 2. Der Platintiegel muss von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während der Erhitzung von einem Dreieck aus dunnem Draht getragen werden.
- 3. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt stehen.

Die Einhaltung der unter 1, 2 u. 3 vorgeschriebenen Bedingungen ist durchaus nothwendig, weil man nur so bei ein und derselben Kohle übereinstimmende<sup>1</sup>) und somit bei verschiedenen Kohlen vergleichbare<sup>2</sup>) Resultate erhält. Arbeitet man mit kleinerer Flamme, mit einem dicken (viel Wärme absorbirenden) Drahtdreieck, kurz unter Verhältnissen, welche eine nur allmähliche und schwache Erhitzung bedingen, so erzielt man keine normale Vercokung, d. h. die Cokesausbeute fällt um mehrere Prozent höher<sup>3</sup>) aus wie bei rascher

 $C^1 = \frac{(C-A).100}{100-A}$ 

wobei C<sup>1</sup> die Cokesausbeute der aschensreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet. Unter "Cokesausbeute" ist in der Folge immer die der aschensrei berechneten Kohle verstanden, wenn nicht ausdrücklich angegeben, dass aschenhaltige Coke gemeint ist.

Bei sorgsamer Ausführung differiren die mit derselben Kohle erhaltenen Resultate um meist nur kleine Bruchtheile eines Prozentes.

<sup>2)</sup> Vergleichbar sind die Resultate natürlich nur, wenn sie auf aschenfreie Kohle resp. Coke berechnet sind. Die Berechnung geschieht nach der Formel

<sup>3)</sup> Erhitzt man die bei schwacher Erhitzung erhaltenen Cokesrückstände nachträglich stärker, so ergiebt sich nur noch eine geringe Gewichtsabnahme, so dass die durch direktes starkes Erhitzen zu erhaltende niedrigere Cokesausbeute niemals ganz erreicht wird.

starker Erhitzung, und die erhaltenen Cokeskuchen sind dann auch weit stärker aufgebläht, mürber, minder glänzend und schwärzer. Aus demselben Grunde ist die Vercokungsprobe in weniger gut wärmeleitenden Gefässen (z. B. Porzellantiegeln) nicht ausführbar. Der Grund für die Ungleichheit der Mengen verbleibender Rückstände bei ein und derselben Substanz, aber verschiedenem Erhitzungsgrad ist leicht einzusehen. Bei schwacher Erhitzung entweicht zunächst Wasser, und zwar unterhalb einer Temperatur, bei welcher dasselbe durch Kohlenstoff unter Bildung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd zerlegt werden und Kohlenstoff auf Kohlensäure reduzirend wirken kann, was bei höherer Temperatur nothwendig stattfinden muss.

Mills<sup>1</sup>) und Foster<sup>2</sup>) glauben gefunden zu haben, dass die Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Kohle, bituminösem Schiefer, Wolle u. s. w. gemäss der hauptsächlich wasserabspaltenden Wirkung der Hitze bei bestimmten Temperaturen von bestimmter Zusammensetzung seien. So z.B. (nach Mills)

bei etwa 
$$185^{\circ} = C_6 H_8 O_4$$
  
,, ,,  $220^{\circ} = C_6 H_6 O_3$   
,, ,,  $430^{\circ} = C_6 H_2 O$ 

Der Endzustand — wie er aber unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht erreichbar sei (!) — wäre jedenfalls n  $C_6$  oder  $2 n C_8$ .

Mills und Foster stellen für eine beschränkte Zahl von kohlenstoffhaltigen Körpern gar auch bündige Zersetzungsgleichungen auf wie: (auszüglich)

Auszüglich in Bolley's Technologie: Die Fabrikation des Russes und der Schwärze von Dr. Hipp. Köhler.

<sup>1)</sup> Journ. of the Soc. of chem. Ind. 1885, p. 325.

<sup>2)</sup> Proc. of the Inst. of Civ.-Eng. 1884, April.

Diese Verhältnisse sollen ganz augenscheinlich zu Gunsten des bestimmten Verlaufs der Verkohlung der Materialien sprechen. Es soll wahrscheinlich sein, dass in denselben immer  $nC_6$  oder  $nC_8$  vorkomme.

Verfasser hält es nicht nöthig, an solche Forschungsresultate viel Worte zu verschwenden.

Kohlenstoffreiche Destillationsrückstände ganz allgemein als reinen Kohlenstoff zu bezeichnen und dessen Atomzahl bestimmen zu wollen, ist unzulässig; es verbieten dies einfach die Thatsachen. (S. auch Kap. I.)

Unzweifelhaft komplizirte Gemenge von Kohlenstoffverbindungen, wie Kohlen, Schiefer etc. und deren Zersetzungsprodukte es sind, in Formeln zwängen, heisst dem Begriff der chemischen Formel Gewalt anthun.

Die Unzulässigkeit solcher mit nur beschränktem Material angestellter, offenbar nicht durch wirklich exakte Versuche gestützter Spekulationen ergiebt sich für Steinkohlen speziell aus zahlreichen Anführungen in diesem Buche, in welchem aber auf die Arbeiten der beiden englischen Forscher nicht wieder Bezug genommen werden wird. (Von der Rolle, welche der Aschengehalt bei der Vercokungsprobe spielt, handelt Kap. IV.)

Dieselben Verschiedenheiten, welche sich je nach Art der Erhitzung bei der Tiegelvercokung zeigen, ergeben sich unter den entsprechenden Bedingungen auch beim Ofenbetrieb. Die bei gut konstruirten (heissgehenden) Oefen und normalem Betrieb erzielten Cokesausbeuten stehen gegen die bei der Tiegelprobe erhaltenen erfahrungsgemäss um höchstens  $5-6\,$ % zurück.

Die Beschaffenheit des Tiegel- und Ofencokes ist keineswegs die gleiche. Jedoch gestattet die der ersteren gleichwohl einen Schluss auf die der letzteren. Näheres darüber wird theils noch im folgenden Kapitel, besonders aber im Anhang (Abschnitt II) gesagt werden.

Man erhält bei der auf vorbeschriebene Weise ausgeführten Tiegelvercokung Rückstände, deren Beschaffenheit zu folgender

von A. Schondorff<sup>1</sup>) vorzüglich präcisirten Klassifikation geführt hat:

Die freie Oberfläche des im Platintiegel hergestellten Cokeskuchens zeigt sich:

rauh,
feinsandig,
schwarz

Tum Rande locker . . . I. Sandkohle.
fest gesintert, nur in der
Mitte locker . . . . . II. gesinterte Sandkohle.
Ueberall fest gesintert . III. Sinterkohle.
grau und fest, knospenartig auf-

Die Gruppen II und IV sind die Mittelstufen, welche den Uebergang von der einen Hauptgruppe zur anderen (I, III u. V) bezeichnen.

Von den Kohlen der fünf Gruppen eignen sich selbstverständlich diejenigen der Gruppe V vorzugsweise für die Vercokung, Gaserzeugung und Schmiedefeuerung, und zwar wird man für die Vercokung (und Schmiedefeuerung) Kohlen mit möglichst hoher, für die Gasfabrikation solche mit möglichst niedriger Cokesausbeute zu wählen haben.

Backende Sinterkohlen können, wenn auch nicht immer mit gleichem Vortheil, dieselbe Verwendung finden.

Gute Gaskohlen (an flüchtigen Bestandtheilen reiche) sind meist wenig blähende Backkohlen oder backende Sinterkohlen (die Cannelkohlen immer), seltener Sandkohlen.

Die Kohlen der drei ersten Gruppen eignen sich aber nur zur Flammofen- und Dampfkesselfeuerung, sowie zum Hausbrand.

Die Kohlen der Gruppen V und IV (Backkohlen und backende Sinterkohlen) besitzen die Eigenschaft, beim Schmelzen sich aufzublähen in sehr ungleichem Grade und wird davon im folgenden Kapitel (III) ausführlicher die Rede sein.

<sup>1)</sup> Preuss. Ztschr. Bd. 23, pag. 135 ff.

Neben der grösseren oder geringeren Schmelzbarkeit oder der Nichtschmelzbarkeit war es von jeher auch die beim Verfeuern sich ergebende Flamme, wonach man in der Technik verschiedene Kohlengattungen zu unterscheiden pflegte. Man unterscheidet als Hauptgruppen zunächst kurzflammige und langflammige. Die ganz entschieden kurzflammigen sind Sand- und Sinterkohlen, minder kurzflammig manche fetteren schon backende (halbfette), und langflammig endlich können wiederum sowohl ausgesprochene Sand- und Sinterkohlen als auch fette sein. — Eine auf die Beschaffenheit der Flamme gegründete, ursprünglich wohl von Regnault herrührende Klassifikation stellt sich in der Erweiterung, die sie unter Mitberücksichtigung der elementaren Zusammensetzung sowie der Menge und Beschaffenheit der Cokesrückstände durch Gruner<sup>1</sup>) erhalten hat, wie folgt dar:

Bezeichnung der Typen oder Klassen	Elementare Zu- sammensetzung		er Elem				Menge d. bei d.Des- tillation erhaltenen Cokes	Beschaffenheit und Aussehen der erhaltenen Cokes	Spec. Ge- wicht der Kohlen
	С	Н	0		º/o				
1. TrockeneStein- kohle mit lan- ger Flamme	$ \begin{cases} 75 \\ bis \\ 80 \end{cases} $		19,5 bis 15	4—3	50—60	Pulverförmig o. höchstens zu- sammengefrittet	1,25		
2. Fette Steink.m. langer Flamme oder Gaskohle	∫ 80 bis 85		14,2 bis 10	32	60 – 68	Geschmolzen, aber stark zer- klüftet	1,28-1,3		
3. Eigentl. fette Kohlen oder Schmiedekohl.	{ bis 89	- 1	11 bis 5,5	2—1	68—74	Geschmolzen bis mittelmässig kompakt	1,3		
<ol> <li>FetteSteinkohl. mit krz. Flam.</li> <li>Cokeskohle</li> </ol>	\bis \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	5,5 bis 4,5	6,5 bis 5,5	1	74—82	Geschmolz., sehr kompakt, wenig zerklüftet	1,3—1,35		
<ol> <li>Magere od. an- thracitische Steinkohlen</li> </ol>	$\left\{\begin{array}{l}90\\\text{bis}\\93\end{array}\right.$		5,5 bis 3	1	82—90	Gefrittet oder pulverförmig	1,35—1,4		

<sup>1)</sup> Ann. d. Mines 1873, pag. 169; D. p. J. 213, pag 244.

Die für Cokesausbeute angegebenen Grenzwerthe Gruner's sind aus einer grossen Anzahl von Untersuchungen von Kohlen verschiedener Herkunft erhalten und deshalb eben auch für eine grössere Anzahl von Kohlenbecken zutreffend — abgesehen davon natürlich, dass nicht sämmtliche Kohlengattungen (— "Typen", wie sie Gruner nennt —) in jedem Kohlenbecken vertreten sind.

Gruner's Beschreibung der Beschaffenheit der Cokesrückstände lässt ebenfalls unschwer erkennen, dass seine "Typen" ganz den in Westfalen üblichen Bezeichnungen der dasigen Kohlengattungen entsprechen:

Typ. 1 entspricht der mageren Gas- und Sandkohle, bzw. mageren Gaskohle 1).

- , 2 , Gas- und Flammkohle.
- " 3 " Fett- oder Cokeskohle.
- , 4 " "halbfetten "Esskohle".
- " 5 " " mageren (Sand-)Kohle.

Zur Zeit als Gruner's Abhandlung erschien (1873), waren umfassendere Untersuchungen westfälischer Kohlen noch nicht publizirt. Zahlreiche ältere Kohlenuntersuchungen musste Gruner freilich mit gutem Grund gänzlich unberücksichtigt lassen. In dem von Fleck bearbeiteten chemischen Theil des Hunderte von Kohlenanalysen enthaltenden Werkes: "Die Steinkohlen Deutschlands etc. etc. München 1865" sind nämlich die in jeder Hinsicht so sehr wichtigen Bestimmungen der Cokesaubeuten gar nicht berücksichtigt, bezw. von Fleck überhaupt gar nicht ausgeführt worden, während dies seitens anderer Kohlenuntersucher, der englischen<sup>2</sup>) und französischen z. B. schon vor langen Jahren und später von beinahe allen deutschen Kohlenchemikern (W. Stein, Richters, Muck, Schondorff u. A.) geschehen ist.

<sup>1)</sup> In Westfalen allerdings von untergeordneter Bedeutung.

<sup>2)</sup> Vergl. u. A. Percy's Metallurgie.

Durch die 1873 und später ermittelten Cokesausbeuten westfälischer und Saarbrücker Kohlen erleiden die Grenzzahlen Gruner's mehr oder weniger eine Verschiebung. Während z. B. Gruner für die Gattungen oder Typen 3 u. 4 68-74, resp. 74 - 82 % Cokesausbeute als Grenzwerthe angiebt, so haben spätere Untersuchungen für Westfalen ergeben, dass dort Kohlen mit nur 68 % Cokesausbeute den Charakter von Schmiedekohlen längst nicht mehr besitzen, sondern ausgesprochene Flamm- und Gaskohlen sind, also dem Typus 2 Gruner's angehören, und nach Schondorff's Gruppirung höchstens backende Sinterkohlen sind. Wenn die Grenzwerthe 74 bis 82 des Gruner'schen Typus 4 zwar meist auch für westfälische Cokeskohlen gelten, so sind dort aber auch an manchen Lokalitäten mit 85-87 % Cokesausbeute zu den ausgesprochensten Cokeskohlen zu zählen, während sie nach Gruner's Klassifikation schon zum Typus 5 (den mageren oder anthracitischen) gehören mussten.

Nicht besser als die Ruhrkohlen fügen sich die Saarkohlen der Klassifikation Gruner's, wie Schondorff (Preuss. Zeitschr. 1875) geltend gemacht hat, da aus dessen zahlreichen Bestimmungen u. A. hervorgeht, dass die Cokesausbeuten der Backkohlen zwischen etwa 61 und 72% liegen, also schon wesentlich niedriger sind wie die der Gruner'schen Gruppe 3.

Für Saarkohlen ergeben sich nach Schondorff's bereits besprochener Klassifikation folgende Minimal- und Maximalwerthe:

			Cokesausbeute
Backkohlen			60,93—71,80
Backende Sinterkohlen			60,35—70,66
Sinterkohlen			56,44—74,76
Gesinterte Sandkohlen			59,89—71,02
Sandkohlen		•	59,34—81,95

Im Allgemeinen gehören die Kohlen des Saarbeckens zu den die allerniedrigste, die Ruhrkohlen zu den die höchste Cokesausbeute gebenden. Für Ruhrkohlen lassen sich im Allgemeinen folgende Grenzzahlen angeben:

Die Cokesausbeute der gut backenden, d. h. wirklich noch zur Vercokung gelangenden und als Schmiedekohlen geschätzten liegt zwischen 70 u. 87.%;

die der Flamm- und Gaskohlen wenig über 70% und darunter (bis auf 50% bei Cannelkohlen herabgehend); und die der Sinter- und Sandkohlen über 87% (bis 93).

Auf der Cokesausbeute basirende erweiterte Klassifikationen sind im Laufe der Zeit mehrfach aufzustellen versucht worden, leiden aber eben alle mehr oder weniger an den Gebrechen, welche dergleichen gewaltsamen Generalisirungen nothwendig anhaften.

Wollte man etwa die auf die Qualität der Cokesrückstände gegründete Schondorff'sche Klassifikation ohne Weiteres kombiniren mit einer die weitesten Grenzen berücksichtigenden Klassifikation nach der Höhe der Cokesausbeute, so würde sich folgende gänzlich unbefriedigende Zusammenstellung ergeben:

	M	inin	nal- und	Maximal-(	Cokesausbeut	É
Sandkohlen			<b>50</b>	o/o	94	
Gesinterte Sandkohle .			60	,,	88	
Sinterkohlen			<b>56</b>	••	87	
Backende Sinterkohlen			60	,,	<b>72</b>	
Backkohlen			61	,,	87	
	Gesinterte Sandkohle . Sinterkohlen Backende Sinterkohlen	Sandkohlen	Sandkohlen	Sandkohlen	Sandkohlen	Gesinterte Sandkohle 60 , 88 Sinterkohlen 56 , 87 Backende Sinterkohlen 60 , 72 Backkohlen 61 87

Hierbei entfielen die niedrigsten Zahlen — mit Ausnahme derjenigen der Gruppe I — auf die Saarkohlen, die höchsten dagegen auf die Ruhrkohlen, also, wie vorhin bemerkt, gerade auf diejenigen Kohlen, welche sich in Gruner's Klassifikation am wenigsten gut einrangiren lassen. Man sieht also, dass bei gleicher Beschaffenheit der Cokesrückstände die Höhe der Cokesausbeute in ungeheuer weiten Grenzen schwankt und demgemäss wesentlich verschiedene Kohlengattungen in ein und derselben Gruppe zusammentreffen können; so namentlich in

Digitized by Google

Gruppe I (Sandkohlen) die an flüchtigen Bestandtheilen reichsten und ärmsten.

Eine spätere von Hilt<sup>1</sup>) aufgestellte Klassifikation — wesentlich nur eine Modifikation (und allenfalls Erweiterung) der Gruner'schen — ist die folgende:

		_			Cokesausbe	eute
I.	Gasreiche	Sandkohlen			52,655,5	0/0
II.	,,	(junge) Sint	erkohle	n.	55,5—60	"
III.	Backende	Gaskohlen			60,0-66,6	,,
IV.	Backkohle	en			66,6 - 84,6	17
v.	Gasarme (	alte) Sinterk	ohlen		84,6 -89,0	"
VI.	Magere an	nthracitische	Kohlen	٠.	über 90,0	,,

Auch diese Gruppirung kann füglich nicht mehr Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben wie die Gruner'sche. Wenn sie es für Ruhrkohlen etwa noch zu thun vermag, so kann sie es nicht mehr für Saarkohlen. Schondorff kommt in seiner bereits citirten Abhandlung zu dem wohlbegründeten Schluss, dass "wenn unter 100 wirklichen Sandkohlen 57 in die Gruppe der "backenden Gaskohlen" und 40 in die der "Backkohlen" fallen, selbst von einer näherungsweisen Richtigkeit nicht mehr die Rede sein kann."

Wenn Gruner selbst zwischen den Zeilen lesen lässt²), dass er für seine Klassifikation der prozentalen Zusammensetzung nur beschränkten Werth zuerkennt, so muss dies folgerichtig auch von dem Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff  $\left(\frac{O}{H}\right)$  gesagt werden.

Auch in England war man bemüht, der Klassifikation der dortigen Kohlen die Gruner'schen Typen zu Grunde zu legen, um aber auch da bald das Bedürfniss zu empfinden, erweiternde Modifikationen eintreten zu lassen. So hat man für anthracitische Kohlen wesentlich andere Grenzzahlen setzen müssen

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.

<sup>2)</sup> Dessen Abhandlung in Dingler pol. Journ. Band 213.

und zwischen den Gruner'schen Gruppen 4 und 5 als eine weitere die "halbbituminöse"!) Kohle eingeschaltet. Die betreffenden Zahlen sind folgende:

	С	н	0	<u>O</u> H	Cokesausbeute
Anthracitische Kohle	90 bis 95	4,5 bis 3	5,5 bis 2	meist unter 1	88—92
Halbbituminöse Kohle	89 bis 92	5 bis 4	6 bis 4	nicht unter 1	82—88

(Die eingeschaltete Gruppe — halbbituminöse Kohle — dürfte der westfälischen "Esskohle" etwa entsprechen.)

Aus allem bisher Gesagten ist zu ersehen, dass eine Klassifizirung der Steinkohlen um so mehr an Werth verliert, je weiter ausgreifend sie Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erhebt.

Die Regnault-Gruner-Hilt'sche Klassifikation hat das für sich, dass die Reihenfolge ihrer Typen eine der Lagerung entsprechende ist.

Die Kohlen des Saarbeckens bieten einen der seltenen Ausnahmsfälle, dass die an flüchtigen Bestandtheilen reichen Kohlen den liegenderen Flötzen angehören.

Es ist noch zu bemerken, dass die Begriffe — oder richtiger die technischen Bezeichnungen: Cokeskohle, Schmiedekohlen Flammkohle, Gaskohle insofern doch schwankende sind, als sie

<sup>1) &</sup>quot;Bituminös" ist ein für Steinkohle immer noch ziemlich viel gebrauchtes Wort, welches ausser der Kürze nicht viel für sich hat und in seiner eigentlichen Bedeutung aber auf Steinkohlen gar nicht angewendet zu werden pflegt. Man versteht, wenn bei Steinkohlen heutzutage von "Bitumen" die Rede ist, darunter die gesammte Menge flüchtiger Körper, welche die Kohlen beim Erhitzen unter Luftabschluss abgeben (Destillationsprodukte) und nicht etwa die in neutralen Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile, von welchen der zweite Abschnitt bis Kap. V handelt. — Zum Gebrauch des Wortes "bituminös" gab ursprünglich ganz gewiss der asphaltartige Geruch Anlass, welchen schweelende Steinkohlen bald mehr bald minder verbreiten.

je nach dem allgemeinen Charakter der Kohlen verschiedener Gebiete und je nach lokalen Anforderungen ziemlich verschiedene Geltung haben können. So würden die meisten an flüchtigen Bestandtheilen reichen Cokeskohlen aus dem Saargebiet in Westfalen nimmermehr als solche angesprochen, sondern dort zu den "Flammkohlen" gezählt werden, und ebenso auch die sogenannten Flammkohlen aus dem Wurmrevier (bei Aachen) entschieden zu den "mageren". Die Unthunlichkeit einer scharfen Trennung von Cokes- und Schmiedekohlen möchte keiner Erörterung bedürfen. Dasselbe ist wohl auch von Gasund Flammkohlen zu sagen. Zur Gaskohle speziell ist zu bemerken, dass von den Gasanstalten keineswegs diejenigen Kohlen besonders bevorzugt zu werden pflegen, welche sehr viel und sehr lichtstarkes Gas geben, sondern vielmehr solche die bei hohem Gasausbringen ein Gas von eben der kontraktlichen Leuchtstärke - aber zugleich auch gut verkäufliche Cokes liefern. Kohlen aber, welche viel und gutes Gas liefern - also eigentlich Gaskohlen par excellence - werden gemeiniglich (in Deutschland wenigstens) gar nicht so sehr begehrt, weil sie die letzte Rentabilitätsbedingung: gute und womöglich auch viel Cokes zu liefern, niemals erfüllen können. Ausserdem sind nicht selten auch andere nichttechnische Gründe. wie Transportverhältnisse, mitunter auch lediglich gewisse Betriebsgewohnheiten bei der Wahl von Kohlen ausschlaggebend.

Eine von Fleck versuchte Klassifizirung nach den auf 1000 Theile Kohlenstoff bezogenen Mengen von disponiblem und gebundenem Wasserstoff hat, nachdem sie durch Vermehrung des Untersuchungsmaterials verschiedentliche Modifikationen erfahren, endlich folgende Fassung<sup>1</sup>) erhalten:

Es sollen enthalten auf 1000 Theile Kohlenstoff:

I. Backkohlen über 40 Th. disp., unter 20 Th. geb. Wasserstoff,

<sup>1)</sup> Dingler pol. Journ. 195. 132.

- II. Schwerbackende Gaskohlen über 40 Th. disp., über 20 Th. geb. Wasserstoff,
- III. Nichtbackende Gas- und Sandkohlen unter 40 Th. disp., über 20 Th. geb. Wasserstoff,
- IV. Sinterkohlen und Anthracite unter 40 Th. dispon., unter 20 Th. geb. Wasserstoff.

Aber auch in dieser Form hat sich Fleck's Klassifikation als nicht allgemein anwendbar erwiesen, wie u. A. die Ergebnisse der Untersuchung niederschlesischer Kohlen durch Richters (Pr. Zeitschr. 1871 p. 87 ff.) und westfälischer durch den Verf. (Chem. Aph. p. 3 ff.) gezeigt haben.

Im nächsten Kapitel wird der Gegenstand nochmals berührt werden, um zu zeigen, dass Fleck's Regel weder auf den beanspruchten wissenschaftlichen noch praktischen Werth Anspruch erheben darf, da ihrer Annahme einerseits falsche Voraussetzungen zu Grunde liegen und anderseits gar zu viele Ausnahmsfälle entgegenstehen.

Die auf 1000 Kohlenstoff bezogenen Zahlenangaben für disponiblen und gebundenen Wasserstoff sind jedoch auf sämmtlichen Analysentabellen dieses Buches deshalb gemacht, weil sie ein immerhin bezeichnenderes Merkmal abgeben als der Bruch  $\frac{O}{H}$ , und für Kohlen hinsichtlich ihres Vergasungswerthes von jedenfalls komparativem Werthe sind.

Der Charakter der Kohlengattungen, worunter ja hier die Durchschnittskohle der Flötze oder Flötzpartien verstanden ist, wird sehr wesentlich bedingt durch die Zusammensetzung der Flötzkörper aus den Kohlenarten resp. dem Vorwiegen der einen oder anderen derselben.

In diesem Kapitel wurde von der Besprechung manches Naheliegenden deshalb abgesehen, weil es der Anknüpfung an die erst im V. Kapitel erfolgenden Einzelbetrachtung der "Kohlenarten" bedürfen würde, um das auch für die Kohlengattungen Geltende in Betracht ziehen zu können.

Am Schlusse des fünften Kapitels wird der Thatsache näher Erwähnung geschehen, dass der Totalcharakter der Kohle ein und derselben Flötze im Fortstreichen wesentliche Veränderungen erleidet.

# III. KAPITEL.

Abhängigkeit der Eigenschaften, namentlich der Schmelzbarkeit, der Cokesausbeute, des Aufblähungsgrades und der Flammenbeschaffenheit von der prozentischen Zusammensetzung.

Man hat frühzeitig erkannt, dass die Eigenschaft des Erweichens (des Backens) mancher Kohlen — eine Eigenschaft, welche sich in allen Graden, d. h. vom schwächsten Sintern bis zum vollständigen Schmelzen beobachten lässt, — nicht eine einfache oder eine partielle Schmelzung ist. Die Schmelzung der Steinkohlen ist vielmehr stets von einer tiefgreifenden Zersetzung derselben begleitet, gerade so wie sie z. B. beim starken Erhitzen von Zucker eintritt, wobei sich mit mehr oder weniger leuchtender Flamme brennende Gase und Dämpfe unter Hinterlassung eines geschmolzenen, zumeist aus Kohlenstoff bestehenden, Rückstandes entwickeln.

Die freilich nicht ferne liegende Vermuthung, dass Schmelzbarkeit oder Nichtschmelzbarkeit stets in einem bestimmten Zusammenhange mit der prozentischen Zusammensetzung stehen möchten, hat aber durch fortgesetzte Untersuchungen keineswegs Bestätigung gefunden, wenn auch eine Anzahl von Einzelfällen dafür zu sprechen schien. So fand Percy¹) für backende und nicht backende Kohle folgende auf 100 Kohlenstoff berechnete Wasserstoff- resp. Sauerstoff- und Stickstoffzahlen:

<sup>1)</sup> Percy's Metallurgie pag. 110 (Knapp'sche Bearbeitung).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wasserstoff	4,75	4,45	5,49	5,85	5,91	6,34	6,12	6,04	5,99
Sauer- (u. Stickstoff)	5,28	7,36	10,86	14,52	18,07	21,15	21,13	22,55	23,42
	nic back		1	packend			nicht b	ackend	<u> </u>

Es berechnen sich danach folgende Ueberschüsse von Wasserstoff über den an Sauerstoff zu Wasser gebunden gedachten — also nachstehende Mengen von "disponiblem" Wasserstoffe:

Von dem disponiblen Wasserstoffe kann nun die Eigenschaft zu backen nicht herrühren, weil er z.B. bei Nr. 1 und 4 ungeachtet des verschiedenen Verhaltens gleich ist.

Die Summen von Wasserstoff und Sauerstoff sind bei denselben 9 Kohlen folgende:

Hiernach könnte man vermuthen, dass ein Sauerstoffgehalt von 7—18% die Eigenschaft zu backen bedinge. Dem ganz entgegenstehende auf Tabelle II mitgetheilte Resultate aber ergaben (auszüglich mitgetheilte) Untersuchungen "Stein's") und des Verfassers").

Von den sächsischen Kohlen sind es namentlich Nr. 7 und 8, sowie Nr. 9 und 10, welche bei sehr ähnlicher prozentischer Zusammensetzung nicht nur ein ganz verschiedenes Verhalten in der Hitze zeigen, sondern auch erheblich differirende Cokesausbeuten geben. Das Erstere namentlich ist auch bei den paarweise zusammengestellten westfälischen Kohlen in auffälligem Grade der Fall.

Nicht abgeschreckt durch die vorerwähnten Ermittelungen hat Fleck seine (im vorigen Kapitel bereits besprochene) Klassifikation, welche namentlich die Cokesausbeute unberücksichtigt

<sup>1)</sup> Chemische und Chemisch-Technische Untersuchung der Steinkohlen Sachsens von W. Stein. Leipzig 1857. Wilh, Engelmann.

<sup>2)</sup> Bisher nicht veröffentlicht.

lässt, aufgestellt<sup>1</sup>). Es würde dieser Klassifikation gar nicht so eingehend Erwähnung geschehen, wenn sie nicht zwischenzeitig in verschiedenen Lehr- und Handbüchern Aufnahme gefunden hätte und deshalb um so nachdrücklicher als unberechtigt zurückgewiesen werden müsste. (Es ist dies inzwischen auch schon in der 11. Auflage (1880) von R. v. Wagners Handbuch der chemischen Technologie [s. das. pag. 1064 unten] geschehen.)

Freilich lassen sich für einzelne Kohlenbecken Grenzzahlen aufstellen. So hat dies Richters<sup>2</sup>) (aber auch nur vorläufig für die Kohlen des niederschlesischen Reviers) wie folgt gethan:

- "a) Die sogenannten Backkohlen enthalten mit wenigen Ausnahmen auf 1000 Kohlenstoff über 40 disponiblen Wasserstoff.
- b) Die Backfähigkeit ist bei gleichem Gehalte an disponiblem Wasserstoffe um so grösser, je tiefer der gebundene unter 20 pro mille Kohlenstoff sinkt. Die Kohlen mit letzterem Gehalte und selbst die mit 17 bis 18 gebundenen Wasserstoff werden der Mehrzahl nach hierselbst (Niederschlesien) nicht mehr zu den eigentlichen Backkohlen gerechnet.
- c) Obiges als Regel angenommen, lässt sich doch nicht verkennen, dass zuweilen Kohlen von fast gleicher Zusammensetzung und dennoch durchaus verschiedener Backfähigkeit vorkommen, so dass z.B. die eine zu den gewöhnlichen Sinterkohlen, die andere zu den besten Backkohlen gehört."

(Das unter c Gesagte steht genau in Uebereinstimmung mit den die Tabelle II betreffenden Ausführungen.)

Für mehrere Hundert (1870—1880 analysirte) westfälische Kohlen ergiebt sich auch eine Art von Regel, und zwar eine von der Fleck'schen gleichfalls abweichende, welche, so ausnahmslos sie auch ist, wegen der Unbestimmtheit der Grenzen

<sup>1)</sup> Dingler pol. J. 180, 460, 181, 48, 267, 195, 430.

<sup>2)</sup> Preuss. Zeitschr. 1871, pag. 67 ff.

doch nur wenig befriedigen kann. Für westfälische Kohlen gilt nämlich, dass:

1. Backende (d. h. unter Aufblähung schmelzende) Kohlen auf 1000 Kohlenstoff enthalten:

über 40 disp. und 10 geb. Wasserstoff oder unter 40 disp. und über 9 geb. Wasserstoff.

- 2. Sinternde (d. schmelzende aber nicht blähende) über 34 disp. und über 9 geb. Wasserstoff.
- 3. Sandkohlen

unter 40 disp. und unter 9 geb. Wasserstoff.

Berechnet man den disponiblen und gebundenen Wasserstoff (pro Mille Kohlenstoff) für die vorhin besprochenen englischen Kohlen (Percy), so wird man gleichfalls finden, dass für diese bald die Fleck'sche, bald die für Westfalen, bald die für Niederschlesien aufstellbare Regel zutreffend — oder auch nicht zutreffend ist.

Bei fortgesetztem Versuche, nach Fleck's Vorgang zu klassifiziren, wird man zur Auffindung von immer neuen Regelchen gelangen, was eben beweist, dass man auf diesem Wege zu einer durchgreifenden Regel nicht gelangen kann.

Die Eigenschaft zu schmelzen oder nicht zu schmelzen, hängt eben von der An- oder Abwesenheit gewisser Kohlenstoffverbindungen ab, von denen man nähere Kenntniss wohl nie erlangen wird, am wenigsten aber auf dem Wege rechnerischen Probirens.

In einfacherem Zusammenhange als die Schmelzbarkeit steht die Menge des beim Erhitzen unter Luftabschluss verbleibenden Rückstandes (die Cokesausbeute) 1) mit der prozentischen Zusammensetzung der Kohlen, und einfachere Beziehun-

Die Ausdrücke: Coke, Cokesrückstand, Cokesausbeute beziehen sich schlechthin auf den Destillationsrückstand, gleichviel ob geschmolzen oder nicht.

gen wiederum bestehen zwischen der Höhe der Cokesausbeute und der Schmelzbarkeit.

Die Höhe der Cokesausbeute ist zwar keineswegs der Menge einzelner organischer Bestandtheile (C, H, O + N) oder der Summe zweier derselben (vereinzelte Fälle ausgenommen) proportional, doch ist durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass sie in weit minderem Grade durch den Kohlenstoffgehalt wie durch den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff (+ N) namentlich aber durch den sogenannten disponiblen Wasserstoff, bedingt wird. Es geht dies auch aus zahlreichen Beispielen der Analysentabellen hervor. Ein sehr schlagendes bieten die beiden mit einander verwachsenen Kohlenarten (Matt- und Glanzkohle) von Zeche Hannover, Flötz 11 (Tabelle III. No. 22.)

C H O

Die Mattkohle enthält: 84,740, 5,261 u. 9,999 und giebt 63,80 Cokesausbeute,

" Glanzkohle " 82,988, 5,301 u. 11,701 und giebt 68,05 Cokesausbeute.

Die Mattkohle mit dem grösseren Kohlenstoffgehalt und dem kleineren Gesammtgehalt an Wasserstoff und Sauerstoff giebt also weniger Cokesausbeute als die Glanzkohle, welche weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff enthält.

Auf 1000 Kohlenstoff enthält aber: die Mattkohle: 47,33 disponiblen u. 14,75 gebundenen Wasserstoff, dagegen die Glanzkohle: 46,23 disponiblen und 17,64 gebundenen Wasserstoff.

Die kleine Differenz von 1,10 disp. H und 2,89 gebundenem H pro mille C bedingt also die bedeutende, von fast  $5\,\%$  in der Cokesausbeute.

Eine etwa gleiche Differenz in der Cokesausbeute zeigen die beiden Kohlen von Zeche Hannibal (Tabelle III. No. 23), welche im Kohlenstoffgehalt wenig abweichen, von denen aber die eine 3,27 disp. H pro Mille C mehr und nur 0,9 geb. H weniger enthält als die andere.

Der vorwiegende Einfluss des disponiblen Wasserstoffs auf die Höhe der Cokesausbeute tritt fast allenthalben mehr oder minder scharf hervor, doch steht die Cokesausbeute zur prozentischen Zusammensetzung resp. den auf 1000 C bezogenen Wasserstoffmengen keineswegs in immer demselben Verhältniss. Wenn sehr sauerstoffreiche Kohlen eine sehr niedrige Cokesausbeute geben, so liegt dies gemeiniglich in dem Umstande, dass solche sauerstoffreiche Kohlen zugleich auch sehr wasserstoffreich zu sein pflegen. Die vorbesprochenen Verhältnisse sind sehr eingehend von Richters studirt, auf dessen Abhandlungen in der Zeitschr. f. B. H. und Sal. 1871 und Dingler's pol. Journ. 196, 333 ff. hiermit verwiesen wird.

Dass die Menge der bei der trockenen Destillation entweichenden Produkte relativ am meisten durch den Wasserstoff, und zwar namentlich den disponiblen bedingt sein muss, ergiebt sich, ohne dass man auf schwer zu verfolgende Details einzugehen braucht, aus folgenden Betrachtungen:

Sauerstoff und Wasserstoff entweichen (bis auf einen kleinen im Cokesrückstand verbleibenden Rest) vollständig.

Bei der Leuchtgasfabrikation findet sich der Sauerstoff der Steinkohlen zum grössten Theil in den Kondensatoren als ammoniakhaltiges Wasser, im Rohgas als CO<sub>2</sub> und CO, und endlich zum kleineren Theil in den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen des Theers wieder.

Diejenige Menge Wasserstoff, welche durch den in der Kohle enthaltenen Sauerstoff nicht zu Wasser "verbrannt" wird, also der wirklich "disponible", wird überwiegend in Form verdichtbarer oder nicht verdichtbarer Kohlenwasserstoffe entweichen und nur zum kleineren Theil auch in den sauerstoffhaltigen Säuren und Estern des Theers enthalten sein. (Vergl. die anhängende Tabelle V.)

Der im Leuchtgas enthaltene freie Wasserstoff rührt nur von Zersetzung von Kohlenwasserstoff in hoher Temperatur her. Kohlensäure und Wasser setzen sich mit dem Kohlenstoff der glühenden Cokes der Retorte jedenfalls nur in ganz geringer Menge zu Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd um, denn letzteres ist in nicht grosser Menge im Leuchtgas enthalten. Da nun aber erwiesenermassen der Sauerstoff nur zum Theil in Form von Wasser, zum andern aber mit Kohlenstoff verbunden, als CO<sub>2</sub> und CO und kleinsten Theils mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden entweicht, so muss eine beträchtliche Menge Wasserstoff zur Bildung von Kohlenwasserstoffen verfügbar bleiben.

Sieht man davon ab, dass neben CO<sub>2</sub> auch CO (sekundär) gebildet wird, so ergiebt sich doch einfach, dass der disponible Wasserstoff eine viel grössere Menge Kohlenstoff zu verflüchtigen im Stande ist wie der Sauerstoff (auch wenn dieser nur Kohlenstoff verflüchtigte), denn:

- 1 Atom (12 Gewichtstheile) C werden in CO<sub>2</sub> verwandelt durch 2 Atome = 32 Gew.-Th. Sauerstoff,
- 1 Atom (12 Gewichtstheile) C werden aber in CH<sub>4</sub> verwandelt durch 4 Atome = 4 Gew.-Th. Wasserstoff.

Mithin vermag der disponibel gedachte Wasserstoff eine achtmal grössere Menge Kohlenstoff zu verflüchtigen wie Sauerstoff, und zwar schon in dem angenommenen ungünstigsten Falle, dass nur der kohlenstoffärmste Kohlenwasserstoff CH<sub>4</sub> gebildet würde. Thatsächlich aber werden bei der trockenen Destillation neben CH<sub>4</sub> noch viele andere weit kohlenstoffreichere flüchtige Produkte gebildet. Siehe Tabelle IV und Näheres über die Destillationsprodukte im Anhang.

Nach dem Grade der Aufblähung, welche die Vercokungsrückstände schmelzbarer Kohlen (im Tiegel) zeigen, unterscheidet man bekanntlich als Mittelstufe zwischen Sinter- und Backkohle noch "backende Sinterkohle" (vergl. Schondorff's Klassifikation pag. 10). Die eigentlichen Backkohlen selbst zeigen wiederum sehr verschiedene Aufblähungsgrade, welche (wie schon im vorigen Kapitel erwähnt) für gewisse Kohlengattungen charakteristisch sind, und welche zu unterscheiden — sowohl hinsichtlich der geognostischen Lagerung als bezüglich der technischen Verwerthung (für die Cokerei) — von Wichtigkeit ist (siehe Anhang).

Man hat versucht, Beziehungen zwischen dem Aufblähungsgrad und der prozentischen Zusammensetzung aufzufinden, ist aber eben so wenig zu einer durchgreifenden Regel gelangt, wie bei dem Versuch: einen einfachen Zusammenhang zwischen prozentischer Zusammensetzung und Schmelzbarkeit zu gelangen, mit welch' letztern aber die Aufblähung in nächstem Zusammenhang steht.

Der von Fleck vertretenen Ansicht: dass die Eigenschaft der Kohlen, unter Einwirkung hoher Temperatur beim Vercoken aufgetrieben zu werden, eine mit dem Gehalt an disponiblem Wasserstoff zunehmende sei — stehen einestheils die Versuche des Verf.<sup>1</sup>) entgegen, welche mit einer Anzahl westfälischer Köhlen angestellt worden sind, und dann auch die Thatsache, dass die ausgesprochensten Gaskohlen, welche ja gerade sehr viel disp. Wasserstoff enthalten, keinen geblähten Coke liefern. Aus den a. a. O. gemachten Zahlenangaben ergeben sich folgende Schlüsse.

I. Im Durchschnitt entspricht bei annähernd gleichem disp. H (sowohl prozentisch wie auf 1000 C. bezogen)

der starken Aufblähung:

- a) geringerer Gesammtwasserstoff,
- b) " gebundener Wasserstoff (resp. O.),
- c) grössere Cokesausbeute.

Der disp. H differirt überhaupt nur um ein Geringes.

Beim Vergleich von je zwei Kohlen mit annähernd gleichem disp. Wasserstoff trifft die Regel ungefähr eben so oft zu wie nicht (Beispiele a. a. O.).

<sup>1)</sup> Muck: Chem. Aph. über Steinkohlen pag. 5 u. 6.

Die obige Regel ist weder eine sehr einfache noch eine sehr bestimmte, und kann überdies vielleicht nur Anspruch auf Gültigkeit für westfälische Kohlen machen, während sich für Kohlen anderer Gebiete möglicherweise ziemlich verschiedene Regeln aufstellen lassen. Wahrscheinlich ist es aber, dass bei backenden Kohlen die grössere Cokesausbeute allenthalben mit der grösseren Aufblähung parallel läuft.

Im Kap. II ist bereits erwähnt worden, dass der Aufblähungsgrad von der Art der Vercokung abhängig ist und ein sehr verschiedener sein kann.

Bei manchen Kohlen ist die Aufblähung bei wechselnden Temperaturen so ziemlich die gleiche, bei anderen dagegen eine sehr verschieden grosse. Es erklärt sich dies unschwer aus Folgendem:

Der Aufblähungsgrad ist (wie Schondorff in seiner Abhandlung¹) ausführt) von der grösseren oder geringeren Schmelzbarkeit, d. h. Leichtflüssigkeit der schmelzenden Kohle resp. dem früher oder später stattfindenden Erstarren derselben abhängig. Eine bei starkem Erhitzen dünnflüssige Kohle wird überhaupt leicht schmelzbar sein und auch bei schwächerem Erhitzen in einem minder zähflüssigen Zustande sich befinden als eine schwerer schmelzbare und früher erstarrende. Eine Kohle der letzteren Art wird begreiflicherweise beim Vercoken eine stärkere Aufblähung erfahren.

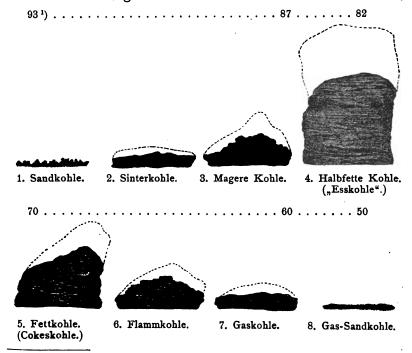
Einen gar nicht geblähten Cokesrückstand, ja sogar einen solchen, dessen Beschaffenheit vielmehr eine Volumverminderung, also ein Schwinden der angewandten Substanz erkennen lässt, liefern die Sinterkohlen, welche ja nur einen geringen Grad von Schmelzung erleiden. Sinterkohlen finden sich (wie auch Sandkohlen) sowohl unter den älteren wie auch unter den jüngeren Gaskohlen. Stark blähende Kohlen aber wird man nur unter den Kohlen derjenigen Flötze finden, welche zwischen den alleruntersten und den erst später folgen-

<sup>1)</sup> Z. f. B. H. u. Sal. 1875.

den Backkohlen, und zwar diesen am nächsten liegen — also unter denen des Gruner'schen Typus 4 (bis 5) oder der westfälischen "Esskohle".

Erzeugt man nun absichtlich Cokeskuchen von maximaler Blähung, indem man verschiedene Kohlengattungen (oder Kohlenarten, s. Kap. V) einer schwächeren Erhitzung unterwirft — also die pag. 9—10 beschriebene Vercokungsmethode lediglich so abändert, dass man den Abstand zwischen Brennermündung und Tiegelboden von 3 cm auf 6—9 cm erhöht, im Uebrigen aber wie bei normaler Vercokung verfährt — so wird man die Blähungsunterschiede sehr scharf hervortreten sehen.

Die für die verschiedenen Flötzpartien Westfalens charakteristischen Formen der Cokesrückstände veranschaulicht nachstehende Zeichnung:



<sup>1)</sup> Die ungefähren Cokesausbeuten sind durch die mit punktirten Linien verbundenen Zahlen bezeichnet.

Die ausgezogenen Kontouren gelten für die bei normaler, d. h. starker Erhitzung erhaltenen Cokeskuchen — die Normalprobe — die punktirten Kontouren hingegen für die Cokeskuchen, welche bei schwacher Erhitzung gewonnen sind — für die Blähprobe. Zur Erläuterung der Zeichnung ist wenig mehr hinzuzufügen. Jede einzelne Figur bezeichnet das Vercokungsprodukt von je 1 g Kohle (in natürlicher Grösse). Je drei Formen kommen zwei Mal vor, nämlich 1 und 8, 2 und 7, 3 und 6, dagegen 4 und 5 nicht. Nur bei den Kohlen 4 und 5 tritt bei schwachem Erhitzen (der "Blähprobe") eine erheblich grössere Aufblähung ein, wie bei starker (der "Normalprobe").

Nicht nur in der Form, sondern auch in der Farbe zeigen die durch starke oder schwache Erhitzung erhaltenen Cokeskuchen bemerkenswerthe Unterschiede. Wenn die "Normalprobe" überhaupt mehr oder weniger silbergrau glänzende Kuchen liefert, so erscheinen die der "Blähprobe" stets mehr oder weniger schwarz (taffetartig) glänzend, bis russschwarz, oder — wenn etwa noch graphitglänzend — mattschwarz gefleckt. Endlich noch sind die Cokeskuchen der Blähprobe von schwerschmelzbaren Kohlen häufig mit kleinen Cokesküchelchen bedeckt, und finden sich solche auch wohl neben den Cokeskuchen liegend.

Die vorstehend minutios beschriebenen Unterschiede sind nicht nur für die verschiedenen Kohlengattungen und Kohlenarten (s. Kap. V) überhaupt charakteristisch, sondern deren Feststellung auch für die Cokeserzeugung (s. Anhang) von praktischer Wichtigkeit und nicht minder auch zur Beurtheilung von Kohlen, welche gewissen anderen Zwecken (als Reduktionskohle, für den Leblanc-Prozess¹) die Zinkreduktion u. s. w.) zu dienen haben.

<sup>1)</sup> Hat man zwischen stark backenden Kohlen von niedriger und mageren von hoher Cokesausbeute zu wählen, so wird man im ersten Falle mehr Kohle gebrauchen, aber dafür eine porösere, leichter auslaugbare Robsoda erhalten. Bei der Zinkgewinnung und in ähnlichen Fällen, wo es sich um "direkte" Reduktion

Zu bemerken ist, dass die bei der Vercokungsprobe zu beobachtenden Erscheinungen für die Kohlen aller Lager nicht ganz die gleichen sind, und für jede derselben besonders studirt sein wollen.

So geben z. B. Wälderthon-Kohlen von Obernkirchen sehr viel stärker geblähte Cokes und höhere Cokesausbeute wie nahezu gleich zusammengesetzte westfälische Backkohlen.

Die Beschaffenheit der Flamme, wie sie sich beim Verbrennen der Kohlen an offener Luft oder dem Entzünden ihrer Destillationsprodukte ergiebt, ist aus nächstliegenden Gründen abhängig von der prozentischen Zusammensetzung.

Beiderlei Flammen sind sich ähnlich genug, um von der Beschaffenheit der einen mit einiger Sicherheit auf die der anderen schliessen zu können, und namentlich gestattet die Brenndauer der Flamme bei der Vercokungsprobe einen Schluss auf die Beschaffenheit der Verbrennungsflamme.

Viel flüchtige Bestandtheile abgebende, namentlich wasserstoffreiche Kohlen, gerathen leicht in Brand und brennen mit lange anhaltender, leuchtender, mehr oder weniger russender Flamme; es sind dies die theils nicht backenden, theils als backende Sinterkohlen sich verhaltenden Flamm- und Gaskohlen.

Die weniger flüchtige Bestandtheile entwickelnden wasserstoffärmeren Kohlen, die Cokes- und Schmiedekohlen, gerathen schwieriger in Brand wie die vorigen, verzehren sich langsamer und geben eine kürzere, minder leuchtende, theils aber noch stark russende Flamme.

Die am wenigsten flüchtige Bestandtheile gebenden wasserstoffärmsten mageren anthracitischen Kohlen geben oft nur zu Anfang eine wenig leuchtende, kurze und mehr oder weniger rauchlose Flamme.



<sup>(</sup>durch den nicht flüchtigen Kohlenstoff) handelt, wird man mit Vortheil immer Kohlen von möglichst hoher Cokesausbeute anwenden, oder "gasreichere" zweckmässig unter Zusatz von Cokesmehl.

Während Länge und Brenndauer der Flamme besonders durch die Menge der beim Erhitzen freiwerdenden flüchtigen Bestandtheile bedingt ist, so steht die Eigenschaft der Flamme mehr oder minder stark zu leuchten oder zu russen, in einem so nahen, aus den früher bereits gemachten Ausführungen sich ergebenden Zusammenhang — und zwar speziell mit dem Gehalte an disponiblen und gebundenen Wasserstoff (resp. Sauerstoff) — dass bezüglich dessen auf das früher Gesagte lediglich verwiesen werden kann.

# IV. KAPITEL.

Einfluss des Aschengehaltes auf die Höhe der Cokesausbeute, die Beschaffenheit der bei der Tiegelvercokung sich ergebenden Rückstände und der Flamme.

Es wurde bisher von dem Aschengehalte der Kohlen in-

sofern abgesehen, als alle die Höhe der Cockesausbeute betreffenden Zahlenangaben sich auf aschenfrei berechnete Kohlen (und Cokes) bezogen haben, und die Umrechnung nach der Formel  $C^1 = \frac{(C-A) \cdot 100}{100-A}$  erfolgte, wobei  $C^1$  die Cokesausbeute der aschenfrei gedachten, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt der Kohle bedeutet. Ausserdem aber handelte es sich bisher überhaupt nur um ziemlich aschenarme, nicht über etwa  $10^0/o$  Asche enthaltende Kohlen. Ein darüber hinausgehender Aschengehalt beeinflusst das Verhalten der Kohlen bei der Tiegelvercokung schon erheblich.

Sehr unreine, d. h. aschenreiche Kohlen (Bohrproben z. B.) liefern bei der Vercokungsprobe immer einen russschwarzen wenig oder nicht glänzenden Cokeskuchen und selbst bei einem hohen Gehalte an disponiblem Wasserstoff

eine zwar anfangs hell leuchtende Flamme, welche aber sehr bald einer noch lang anhaltenden schwach leuchtenden Platz macht<sup>1</sup>).

Die Glanzlosigkeit der Cokesrückstände kann nicht befremden, da der hohe Aschengehalt einer völligen Schmelzung ja im Wege stehen muss.

Zahlreiche Versuche<sup>3</sup>) stellen ausser Zweifel, dass bei einem Aschengehalt von gewisser Höhe nicht allein weniger, sondern auch andere und zwar kohlenstoffärmere Destillationsprodukte entweichen wie beim Vercoken derselben aber aschenärmeren Kohle. Es wurde je 1 gr einer nur 3,7 % Asche enthaltenden Kohle mit feinem, vorher ausgeglühtem Quarzmehl gemischt, so dass die Gemische 30 resp. 50 und 60 % Quarzmehl enthielten und diese Gemische bei starker Erhitzung im Platintiegel vercokt.

$\mathbf{E}_{i}$	s wu	ırden e	rhalten:				Cokes berechnet auf
							quarzfreie Kohle
1.	aus	einem	Gemisch	mit	30 %	Quarz	74,88 º/o
2.	,,	,,	,,	,,	50 "	**	<b>76,22</b> "
3.					60		79.31

Sämmtliche Cokeskuchen waren schwach gebläht, und die freie Oberfläche "knospenartig aufbrechend", im Uebrigen aber verschieden wie nachfolgend beschrieben:

- 1. kompakt, gut geflossen, graphitglänzend,
- 2. mürber wie 1., russschwarz, fast glanzlos, mit einigen lose oben aufliegenden hirsekorngrossen Cokeskügelchen,
- 3. sehr mürbe, völlig glanzlos mit zahlreichen daneben und darauf liegenden Cokeskügelchen.

Ausbrechende Flammen wie vorhin bei hochaschenhaltigen Kohlen beschrieben.

Aus einer grösseren von Bergingenieur H. Schulze herrührenden Versuchsreihe<sup>3</sup>) sind nachstehend die (aschenfrei be-

<sup>1)</sup> Chem. Beiträge pag. 15.

<sup>2)</sup> Chem. Beiträge pag. 15. 16.

<sup>3)</sup> Chem. Beiträge pag. 16-18.

rechneten Cokesausbeuten aus einigen aschenarmen und aschenreichen oder mit Quarz gemischten Kohlen, sowie aus Gemischen anderer organischer Substanzen mit Quarzmehl nebeneinandergestellt:

1	Kohle von der Glückhilf-	% Coke	% Asche	% Coke	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> Asche
	grube b. Waldenburg	67,70	2,3	71,80	13,7
1	Backkohle v. Waldenburg	68,23	3,1	72,40	49,3
-	Cannelkohle v. Newhaven	41,68	3,2	42,63	27,0
	,, ,, ,, ,,			45,88	76,7
		4,57	Aschenfrei (ohne Quarz)	5,62	22,0
	Stärkemehl	{	"	7,10	45,7
		(	"	10,07	62,1
		<b>√</b> 4,36	,,	5,13	2,00
	Dextrin	ĺ	,,	7,43	50,0
	D 1 1	9,24	,,	10,84	25,2
	Rohrzucker	1	,,	14,15	70,5
	3611	3,28	**	5,30	23,5
	Milchzucker	ĺ	,,	6,24	44,7
		-			

Die in differente unorganische Substanz (Quarzmehl) wirkt durch Wärmeabsorption, oder richtiger vielleicht: als (der Kohlen- oder anderen organischen Substanz zwischen gelagerter) schlechter Wärmeleiter eben so auf Erhöhung der Cokesausbeute, wie jeder andere Umstand, welcher eine Erniedrigung der Vercokungstemperatur bedingt (s. Kap. II. p. 10).

Wenn es nun zwar einerseits erwiesen ist, dass eine erhebliche Beimischung von indifferenter Mineralsubstanz die absolute (d. aschenfrei berechnete) Cokesausbeute erhöht, und so die Zahlen für aschenfreie Cokesausbeute einigermassen unsicher macht, so ist anderseits zu berücksichtigen, dass die natürliche Aschensubstanz der Steinkohlen selten, oder vielleicht nie, ein indifferenter Körper ist wie Quarzmehl. Die Aschensubstanz der Steinkohle kann beim Vercoken zwar keine Gewichtsvermehrung erfahren (wie dies beim Einäschern geschehen kann), wofern keine Kompensation stattfindet, wohl aber wird die Aschensubstanz eine Gewichtsverminderung erleiden, wo sie —

was ohne Zweifel häufig der Fall ist — namentlich aus wasserhaltigen Thonsilikaten besteht, welche bei Glühhitze ihr Wasser verlieren. Dadurch aber wird die beim Vercoken gefundene Menge von flüchtigen Bestandtheilen selbstverständlich zu hoch ausfallen, da sich dann der Glühverlust aus den verflüchtigten Bestandtheilen der Kohlensubstanz und dem entwichenen Hydratwasser der Aschensubstanz zusammensetzt. Diese Erwägung muss bei Beurtheilung einer Kohle — sowohl nach der Elementaranalyse wie nach der Vercokungsprobe — stets Platz greifen, zumal wenn, wie dies bei einer Bohrprobe der Fall sein kann, einigermassen reine Kohlensubstanz nicht beschaffbar ist 1).

Die aschenfrei berechnete (absolute) Cokesausbeute kann aber auch bei gewissen aschenreichen Kohlen, und namentlich auch den mit Steinkohlensubstanz imprägnirten "Brandschiefern" (s. Kap. V) eine sehr niedrige sein, und zwar nicht deshalb, weil diese Fossile viel Hydratwasser in der Aschensubstanz, sondern weil sie sehr viel disponiblen Wasserstoff in der Kohlensubstanz enthalten können, wodurch, wie oben bereits erörtert, eben viel der letzteren zur Verflüchtigung gelangt<sup>2</sup>).

Aus vorstehenden Auseinandersetzungen erhellt, dass zur genauen Beurtheilung von Kohlen Elementaranalyse und Vercokungsprobe einander ergänzen müssen, und speziell bei unreinen Kohlen (z. B. Bohrproben) der wichtigste Anhalt in der Menge des disponiblen Wasserstoffes gegeben ist, welcher ganz gewiss nur der Kohlensubstanz angehörig ist.

<sup>1)</sup> Diesem Umstande Rechnung zu tragen, sah sich Fleck nicht veranlasst. (Die Steinkohlen Deutschl. etc. etc. Bd. II, 248.)

<sup>2)</sup> Hierdurch erklärt sich auch die von Philippart (Revue universelle t. 35, pag. 400) mitgetheilte Beobachtung:

<sup>&</sup>quot;la pureté du charbon a également une influence, plus le charbon est propre, moins il y a des matières volatiles."

Philippart vergleicht a. a. O. Sumpf- und Wäscheschiefer mit 6,75 resp. 15.18 und 75% Asche.

# V. KAPITEL.

# Die mechanischen Gemengtheile der Steinkohlen.

(Mit Ausschluss der Aschenbestandtheile und der Schwefel-Verbindungen.)

Unter "mechanischen Gemengtheilen" sind hier die durch das bewaffnete oder unbewaffnete Auge erkennbaren oder doch durch mechanische Mittel von einander trennbaren Bestandtheile der Steinkohle, d. h. der "Kohlengattungen" (Kap. II) verstanden.

Diese mechanischen Gemengtheile sind also für die "Kohlengattungen", welche die Gesammtmasse der Kohle der einzelnen Flötze oder Flötzgruppen repräsentiren, dasselbe, was die "wesentlichen" und "accessorischen" Bestandtheile für die Gesteine und Felsarten.

Als wesentliche Bestandtheile sollen hier gelten: die "Kohlenarten", nämlich die "Glanzkohle", "Mattkohle", "Cannelkohle", "Pseudocannelkohle", "Faserkohle" und die "Brandschiefer".

Unter "accessorischen" Bestandtheilen sind hier verstanden: die "harzartigen Bestandtheile", das Wasser und die Gase.

# 1. Die Kohlenarten.

(Hierzu Tabelle III.)

Während die Kohle vieler Flötze, namentlich der älteren (liegenderen) — abgesehen von schichten- oder knollenförmigen mineralischen Einlagerungen — ziemlich homogen erscheint, und wesentlich nur aus einer Kohlenart — der gleich näher

zu besprechenden Glanzkohle besteht, so erscheint die Kohle anderer, — der jüngeren (hangenderen) Flötze namentlich — mehr oder weniger ungleichartig — deutlich "differenzirt". Flötze solcher Art bestehen nicht allein häufig aus mehr oder weniger scharf geschiedenen "Packen" oder "Bänken", welche aus augenfällig verschiedener Kohle besteht, sondern die Packen oder Bänke selbst bestehen oft aus Lagen von mehrerlei Kohlenarten von verschiedener Textur und verschiedenem Glanz, wodurch die einzelnen Flötzstücke ein gestreiftes Ansehen erhalten.

Es sind zwei Kohlenarten: "Glanzkohle" und "Matt-kohle", aus welchen die Hauptmasse solcher differenzirten Kohle besteht. Die Beschreibung dieser Hauptkohlenarten soll der der mehr untergeordnet eingelagerten Cannelkohle, "Pseudocannelkohle" und Faserkohle und anderen noch mehr accessorischer Bestandtheile (s. oben) vorangestellt sein. Im Voraus bemerkt sei, dass der äusserlichen Verschiedenheit auch fast ausnahmslos verschiedene chemische Zusammensetzung entspricht, wie aus der Analysentabelle III ersichtlich.

# A. Die Glanzkohle

besitzt tiefschwarze Farbe, lebhaften Glasglanz, meist grosse Sprödigkeit und ausgezeichnete Spaltbarkeit 1).

Die Spaltungsrichtung ist meist eine ebene und zur Schichtfläche senkrecht stehende.

Langgestreckte zweischneidige bis zu mehreren Cm mächtige Schichten in der Form sehr plattgedrückten Kalamiten gleichend, sind häufig. Mit der Längsachse der Kalamitenform bildet die (zur Schichtfläche senkrechtstehende) Spaltungsrichtung beliebige Winkel. Nicht selten finden sich auch andere



<sup>1)</sup> Bezüglich der über Entstehung der Spaltungsflächen aufgestellten Ansichten sei auf eine längere Anmerkung in Schondorff's öfter citirter Abhandlung und die Erklärung F. Mohr's (in dessen "Geschichte der Erde" — Bonn 1866) verwiesen.

unebene Spaltungsflächen, welche eine strahlige, an Krystallisation erinnernde Textur bedingen, und nie senkrecht zur Schichtfläche stehen, sondern diese meist unter sehr spitzem Winkel schneiden.

Auf den oberen Spaltungsflächen finden sich nicht selten (bei den älteren Kohlen des eigentlichen Steinkohlengebirges häufiger als bei den jüngeren) Ablösungen in Form scharf begrenzter kreisrunder oder elliptischer Scheiben, welche zu der Bezeichnung "Augenkohle" geführt haben. Auf den Flächen eben dieser Augen finden sich häufig dünne Blättchen von Schwefelkies (auch Kalk- und Bitterspath oder auch von allen zugleich). Die unter den Schwefelkiesblättchen befindliche Fläche der Augenkohle zeigt sich nach Schondorff leicht vertieft und weniger glänzend als die Umgebung, was nach Sch. auf die bei der Schwefelkiesbildung stattgehabte Oxydation der Kohle zurückzuführen sein möchte<sup>1</sup>).

Es sei hier auch auf eine eingehende Mittheilung über Augenkohle von E. Weiss<sup>2</sup>) verwiesen und daraus folgendes Wesentliche mitgetheilt:

Auf jeder spiegelglatten Absonderungsfläche der "Augen" bemerkt man einen centralen Punkt, um welchen sich mehrere oft zirkelrunde Zonen ziehen, abwechselnd wellig gebogen wie der Rand eines flachen Tellers. Zu bemerken ist auch eine vom Centrum ausgehende radiale Streifung, gröber an den Rändern und in der Mitte fast verschwindend. Die Augen gehen meist unter sich parallel und sind gegen die Schichtungsebene senkrecht gerichtet, selten schief gegen diese oder parallel mit derselben.

Weiss schliesst aus der übereinstimmenden Oberflächenstruktur der Spiegelflächen und der darauf gelagerten Kies-



Vorstehende Beschreibung ist im Wesentlichen eine Wiedergabe der von Schondorff in der Preuss. Zeitschrift gelieferten.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Niederrheinischen Ges. f. Natur- und Heilkunde (in den Verhandlungen des naturhist. Vereins der preuss. Rheinlande und Westfalens 1869).

oder Braunspathblättchen, dass jene der genaue Abdruck von diesen ist. Wenn die (ursprünglich ebene) Ablösung selbst auf das Austrocknen und entsprechende Zusammenziehung der einst teigartigen Pflanzenmasse zurückzuführen ist, so erklärt sich die Augen- oder Tellerform aus dem konzentrisch scheibenförmigen Fortwachsen von Kies und Spath in der noch bildsamen Steinkohlenmasse.

Nicht unbemerkt darf jedoch bleiben, dass die tellerförmige Absonderungsweise auch in anderen Gesteinen wie Steinkohle bekannt ist; z. B. im Letten der Zechsteinformation von Eisleben (S. Weiss: Zeitschrift d. d. geol. Gesellsch.) und dass Augenkohle auch in jungen Kohlen (Triaskohle, Molassekohle) bei gänzlicher Abwesenheit von Kiesen und Spathen auftritt, wobei natürlich auch die obenerwähnte radiale Streifung sich nicht beobachten lässt.

Die Glanzkohle findet sich in allen Etagen, und die Kohle der liegenderen und liegendsten besteht (neben etwaigen Einschlüssen von Faserkohle) nur aus dieser Kohlenart. Ihre Härte pflegt nach der Tiefe hin zuzunehmen und bei den anthracitischen Kohlen (siehe weiter unten) einen sehr bedeutenden Grad zu erreichen. Die Glanzkohle kann in den älteren Flötzen Sand-, Sinter- und Backkohle sein, während sie in den hangendsten wohl nie Sand- oder Sinterkohle, sondern mehr oder weniger backend ist. Sie pflegt meist aschenärmer als die anderen Kohlenarten zu sein, und giebt höhere Cokesausbeute (auf aschenfreie Substanz bezogen) als die nachher zu beschreibende mit ihr verwachsen vorkommende Matt-kohle.

In manchen Flötzen der Fettkohlenpartie — und zwar, soweit bis jetzt beobachtet, ganz regellos und an verschiedenen Abbauorten ganz plötzlich — tritt eine sehr sonderbare Varietät der Glanzkohle auf. Deren Härte nimmt da ganz bedeutend ab, ebenso der dann mehr ins schieferartige übergehende Glanz, und damit fällt eine ganz auffällige Veränderung der Textur zusammen. Dieselbe ist dann eine dünnblätterige — mit "Blätterteig" vergleichbare — und die einzelnen unter sich parallelen Blättchen sind dabei häufig krummflächig.

Das aus solcher Kohle bestehende oder damit vermischte Fördergut besitzt bei erheblichem Kleinfall ein unansehnliches Aeussere, welches in einigen Fällen zur Beanstandung ganzer Lieferungen geführt hat. Die da erhobenen Bedenken aber zeigten sich sowohl hinsichtlich des vermutheten höheren Aschengehaltes als auch sonst vermeinter Minderwerthigkeit der Kohle als durchaus ungerechtfertigt. Dieselbe ist vielmehr als Schiffskohle, für keramische Zwecke u. s. w. manchenorts sehr geschätzt.

Ausweislich der (z. Th. auf Tabelle III mitgetheilten 1) Analysen ist die Zusammensetzung der typischen Glanzkohle von der der damit zusammen vorkommenden "blätterteigartigen" meist kaum verschieden, und ebenso auch nicht der Schmelzbarkeits- (Backfähigkeits-) grad.

Die Aschengehalte der "blätterteigartigen" Kohle sind keineswegs höher als die der zugehörigen Glanzkohle, ja überhaupt bei jener in allen bis jetzt untersuchten Fällen sehr niedrig befunden worden — 2 — 4, nur in einem Falle 6,8% / 0.

Der Unterschied zwischen beiderlei Kohlen ist also ein wesentlich textureller<sup>2</sup>). Somit liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie bei der nachher mit besonderer Ausführlichkeit zu besprechenden "Pseudo - Cannelkohle" in deren Beziehungen zu der echten Cannelkohle.

Wie aus den Zahlen der Tabelle III ersichtlich, ist der Kohlenstoffgehalt der Glanzkohle ein meist höherer als der der Mattkohle, geht selten unter 80% herab, steigt zuweilen weit über 90% und erreicht bei sehr anthracitischen Kohlen wohl 98%.

<sup>1)</sup> Kohlen von den Westf. Zechen Friedlicher Nachbar und Dannenbaum.

<sup>2)</sup> Bis jetzt noch nicht mikroskopisch untersucht.

Von einer scharfen Unterscheidung zwischen Anthracit und gewöhnlicher Steinkohle kann füglich Abstand genommen werden, da wie nach äusseren Eigenschaften, so auch nach der prozentischen Zusammensetzung allmähliche Uebergänge stattfinden.

Mit "Anthracit" oder als "anthracitisch" pflegt man Kohlen von sehr hohem Kohlenstoff- und entsprechend niedrigem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt zu bezeichnen, und nur aus diesem Grunde wird zuweilen eine von Glanz- und Mattkohle gänzlich verschiedene Kohlenart - nämlich die nachher zu beschreibende "Faserkohle" oder "mineralische Holzkohle" -"faseriger Anthracit" benannt. Hier ist unter Anthracit oder anthracitischer Kohle eine sehr wenig flüchtige Bestandtheile abgebende, und darum mit geringem Rauch und Geruch brennende Glanzkohle verstanden, welche stets vollkommene Sandkohle ist, und da wo sie allgemein als Anthracit angesprochen wird, eine mehr grau-schwarze oder röthlich-schwarze Farbe und etwas metallähnlichen Glanz besitzt. Analysen auf Tabelle I. Von den übrigen Mineralkohlen überhaupt unterscheidet sich der typische Anthracit gemeinhin durch sehr viel minder deutliche Schichtung. Die augenkohlenartige Ablösungsform lässt sich bisweilen beobachten und Faserkohle kommt ziemlich häufig selbst in kompakten Anthraciten vor. Gegen chemische Agentien ist der Anthracit ungleich widerständiger als die übrigen Kohlenarten.

Auf anthracitischen Kohlen sind nicht selten bunte Anlauffarben zu beobachten. Anthracite von Wales und die sehr magere Kohle der Zeche Blankenburg a. d. Ruhr zeigen diese Erscheinung sehr schön. Die Anlauffarben verschwinden sofort beim Befeuchten mit Mineralsäure, und beim Benetzen mit Ammoniumsulfid ändert sich das Farbenspiel. Hiernach dürfte der überaus dünne irisirende Ueberzug aus Eisenoxydhydrat bestehen, welches bekanntlich die schillernde Haut auf der Oberfläche eisenhaltiger Wasser bildet. Das Irisiren ist bekanntlich eine Eigenschaft sehr dünner Plättchen überhaupt,

und kann deren Substanz mithin eine ganz verschiedene sein. (Auch an Cokes beobachtet man bisweilen bunte Anlauffarben, welche natürlich nicht von Eisenoxydhydrat herrühren können und weder durch Säuren verschwinden, noch durch Ammoniumsulfid verändert werden.) [Muck.]

Der sog. stängliche Anthracit (Stangenkohle) ist durch Hitze auf der Lagerstätte veränderte Kohle, also ein natürliches Vercokungsprodukt derselben.

Die zweite nächst der Glanzkohle häufigste Hauptkohlenart ist die

### B. Mattkohle.

Sie bildet aber nirgendwo (wie die Glanzkohle) den alleinigen Bestandtheil eines Flötzkörpers¹), sondern kommt immer in inniger Verwachsung mit Glanzkohle vor und in mehr oder minder dünnen Lagen mit dieser wechselnd. Die betr. Flötzstücke erhalten hierdurch ein gestreiftes Ansehen und an manchen Lokalitäten, wie z. B. im Saargebiete ist die Mattkohle durchweg von äusserst feinen Glanzkohlenschnürchen durchzogen, was Schondorff Veranlassung gegeben hat, die Mattkohle mit dem Namen "Streifkohle" zu belegen.

Die Mattkohle, welche durch allmähliches Verschwinden der Streifung in die schon grössere Flötzstücke ausmachende "Cannelkohle" übergeht, unterscheidet sich von der vorbeschriebenen Glanzkohle durch folgende charakteristische Eigenschaften:

Sie ist nur wenig (höchstens mattfett-) glänzend, von Farbe grau-schwarz bis bräunlich-grau — letzteres namentlich bei grösserem Aschengehalt. Sie besitzt viel grössere Festigkeit wie die meist sehr spröde Glanzkohle, ja sogar einen gewissen Grad von Zähigkeit, ist fühlbar leichter wie die Glanzkohle und giebt beim Anschlagen einen beinahe holzartigen Klang. Letzteres erklärt sich aus dem gänzlichen Fehlen der Spalt-

<sup>1)</sup> Von untergeordneten Einlagerungen abgesehen.

barkeit, welche bei der Glanzkohle sehr ausgesprochen ist. Der Bruch ist uneben bis muschelig.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich die Mattkohle von der Glanzkohle durch (meist) niedrigeren Gehalt an Kohlenstoff, höheren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff, namentlich aber durch höheren Gehalt an disponiblem Wasserstoff. Eben dem entspricht eine namhaft niedrigere Cokesausbeute, als wie sie die Glanzkohlen geben — und zwar auch die damit verwachsenen. Vorstehendes wird durch die Zahlen der Tabelle III belegt, auf welcher die Analysen von Glanz- und Mattkohle derselben Kohlenstücke neben einander gestellt sind.

Der Backfähigkeitsgrad beider Kohlenarten, wo dieselben mit einander verwachsen vorkommen, ist wohl immer ein verschiedener. Während die Glanzkohle allemal die backendere resp. blähendere ist, ist die Mattkohle stets Sinter-, höchstens backende Sinterkohle (s. Fig. 3 und 6 auf pag. 31).

Dass Glanz- und Mattkohle von verschiedenen Lokalitäten ähnlich zusammengesetzt sind und beim Vercoken sich ähnlich verhalten, scheint ein selten vorkommender Fall zu sein. Auf einen solchen beziehen sich die Zahlen für Nr. 30 und 31 der Tabelle III. Wie man sieht, sind bei der Nordstern- und Hansa-Kohle Prozentzusammensetzung und Cokeszahlen sehr nahe dieselben, und gleichen sich auch die Cokesrückstände sehr. Dem gegenüber steht eine frappante Unähnlichkeit der Struktur beider Kohlen. Die von Hansa (Nr. 30) ist eine typische Cannelkohle, während die von Zeche Nordstern (Nr. 31) reine Glanzkohle und von ganz magerer Ruhrkohle äusserlich gar nicht zu unterscheiden ist.

Verschieden zeigen sich beide Kohlenarten auch hinsichtlich ihres Aschengehaltes. Derselbe ist — wohlbemerkt: bei ausgesuchten, von sichtbaren mineralischen Einschlüssen befreiten Stücken — fast durchweg, und zwar meist sehr erkeblich höher bei der Mattkohle. Nach Schondorff¹) lässt

<sup>1)</sup> Preuss. Ztschr. 1875.

sich dies durch die Annahme erklären, dass die Substanz beider Kohlenarten in ihrem ersten Bildungsstadium eine verschiedene Konsistenz besessen haben, so dass der zähflüssige Zustand der in Bildung begriffenen Glanzkohle der Beimengung von Mineralsubstanz ein grösseres Hinderniss bot, wie der dünnflüssigere der Mattkohle.

Ueber die Beziehung des Aschengehaltes zu der organischen Kohlensubstanz siehe auch Kap. IV.

Sowohl der äusseren Beschaffenheit wie auch der prozentischen Zusammensetzung nach der Mattkohle nächststehend ist die

#### C. Cannelkohle.

Dieselbe ist (wenigstens makroskopisch) wie vorhin schon bemerkt, eigentlich als Mattkohle aufzufassen, auf welche wegen meist gänzlich fehlender Glanzkohlenstreifen oder überhaupt nicht streifigen Ansehens die Bezeichnung "Streifkohle" nicht mehr passt. Die Cannelkohle ist gleichwohl von sehr charakteristischer Beschaffenheit und als selbständige Kohlenart anzusprechen, welche zwar häufig schwache Schnüre (dünne Schmitzen) in Glanz- und Streifkohle, darin aber auch nicht selten mächtige Bänke oder Packen bildet. Sie bricht nahezu ebenflächig bis flachmuschelig, ist wenig spröde und daher zersprengbar, politurfähig, grau- bis sammetschwarz, selten pechschwarz und erinnert auf dem Bruch an mattgeschliffenes Ebenholz. Pflanzenreste sind makroskopisch selten darin nachweisbar. Cannelkohlenlagen finden sich in verschiedenen englischen und französischen Kohlendistrikten und den Kohlenfeldern der Saar, der Ruhr und in Böhmen, sind aber mehrfach wegen des bisweilen unansehnlichen Aeusseren (Glanzlosigkeit und grauschwarzer Farbe) übersehen und mit Brandschiefern (s. dort) verwechselt worden.

Die chemische Zusammensetzung ist die einer sehr wasserstoffreichen, namentlich sehr viel disponiblen Wasserstoff und daher wenig Sauerstoff enthaltenden Mattkohle (s. Analysen

auf Tab. III). Die Cannelkohle ist daher sehr leicht entzündlich und brennt, angezündet, mit lebhafter Flamme fort (woher der Name — candle).

Hinsichtlich der Backfähigkeit verhält sie sich wohl überall wie Sinter- oder backende Sinterkohle.

Der Vercokungsrückstand westfälischer Cannelkohlen ist häufig mehr glänzendschwarz als silberglänzend, und wenn auch wenig voluminös, doch im Innern grossporig und ausserdem oftmals eigenthümlich windschief gekrümmt.

Der Aschengehalt ist nicht immer, aber doch sehr häufig ein hoher (s. Tab. III). (Die bereits erwähnten Beziehungen zwischen Aschengehalt und Zusammensetzung der Kohlensubstanz werden weiter unten — bei den Brandschiefern — besprochen.)

(Ausser der eigentlichen Cannelkohle, welche mit Sicherheit nur in der eigentlichen Steinkohlenformation nachgewiesen ist und wie die Mattkohle nur in den jüngeren Flötzen der Gaskohlenpartie vorkommt, kommen in jüngeren Formationen Kohlenarten vor, welche Uebergänge in Glanz- oder Pechkohle darstellen, wie die schwarzglänzende, aber dabei wegen ihrer Zähigkeit durch Schneiden oder Drehen verarbeitbaren Sorten, welche die Namen Gagat oder Jet führen und im Liasschiefer vorkommen. Als Uebergänge anderer Art sind die mehr oder weniger stark "bituminösen" Fossile zu bezeichnen, wie die englische Bogheadkohle [Boghead cannel oder Turban hill mineral], die böhmische Brettel- oder Blattelkohle und die Murajewna-Gaskohle von Tula.)

Von einer näheren Besprechung der letztgenannten Fossile, welche keine Steinkohle sind, wird hier Abstand genommen, und sei nur bemerkt, dass sie wegen der grossen Menge flüchtiger Bestandtheile<sup>1</sup>), welche sie bei hohem Gehalt an disponiblem Wasserstoff abgeben, sehr werthvolle Materialien für

<sup>1)</sup> Bei Boghead bis 70% der aschenfreien Substanz betragen 1.

die Gaserzeugung sind und dabei, wie die echten Cannelkohlen, gleichsam als die Leuchtkraft erhöhende Zuschläge verwandt werden.

# D. Pseudo - Cannelkohle 1).

In der ersten Auflage dieses Buches (S. 39) ist erstmalig auf eine von den vorigen verschiedene Kohlenart aufmerksam gemacht worden, für welche die auch fernerhin beibehaltene Bezeichnung "Pseudo-Cannelkohle" vorgeschlagen wurde.

"Pseudo-Cannelkohle"— und nicht etwa "cannelartige Kohle", weil die Aehnlichkeit mit Cannelkohle eine lediglich äusserliche ist. Diese äusserliche Aehnlichkeit zwischen beiden ist in der That so gross, dass man die immer in der oberen Fett-kohlenpartie (und noch liegenderen Flötzen) angehauene Pseudo-Cannelkohle mehrfach ohne vorgängige Prüfung im Kleinen geradezu zu Vergasungsversuchen im Grossen verwendet hat — immer natürlich mit sehr ungünstigem Erfolg

Lange schon vor dem Bekanntwerden der typischen Pseudo-Cannelkohle in Westfalen wurde in der Nähe von Flötzstörungen des Oefteren eine Strukturveränderung der normalen Glanzkohle in dem Sinne beobachtet, dass deren glasartiger Glanz und ausgesprochene Spaltbarkeit örtlich sehr zurücktrat. Diese Thatsache und das bisweilige Auftreten von typischer Pseudo-Cannelkohle an unzweifelhaften Störungsstellen liess lange Zeit die Meinung bestehen, dass das Vorkommen dieser Kohlenart stets an "Störungen" geknüpft sei. Das innerhalb weniger Jahre immer häufiger beobachtete Auftreten von Pseudo-Cannelkohle an Abbauorten, wo ganz entschieden keine Störungen — wenigstens nicht im Grossen, wie sie der Bergmann versteht — vorhanden waren, liess dieses Zusammentreffen als ein gänzlich

<sup>1)</sup> Analysen auf Tab, III. Die Eigenartigkeit dieses Fossils und dessen Beziehungen zu den anderen Kohlenarten rechtsertigt die aussührlichere Besprechung desselben.

zufälliges erscheinen. Näheres über das Vorkommen weiter unten.

Trotz der stofflichen Verschiedenheit von Pseudo- und echter Cannelkohle, wie sie besteht, mögen dieselben zunächst hinsichtlich ihrer charakteristischen makroskopischen und sonstigen äusserlichen Merkmale neben- und gegeneinander betrachtet werden — deshalb auch unter theilweiser Wiederholung von über die Cannelkohle schon Gesagtem.

Die echte Cannelkohle ist bekanntlich ausgezeichnet durch:

- 1. fast ebenflächigen bis flachmuschligen Bruch;
- 2. das Fehlen deutlich ausgesprochener Schichtung und Spaltbarkeit;
- 3. grau- bis sammetschwarze, selten pechschwarze Farbe;
- 4. an mattgeschliffenes Ebenholz erinnernden Glanz auf dem Bruch und den Ablösungsflächen;
- geringe Sprödigkeit, ja eine gewisse Zähigkeit, welche sogar Bearbeitung auf der Drehbank gestattet und Polirbarkeit bedingt;
- 6. häufiges Fehlen der sog. "Augen"1), wie sie sowohl in jüngeren Kohlen, als in älteren Carbonkohlen häufig, in den jüngeren (Gaskohlen) dagegen, soweit bekannt, ziemlich selten vorkommen.
- 7. Das Fehlen der sog. "Kalamitenform"<sup>2</sup>).

Die unter 1-7 aufgeführten Merkmale besitzt mehr oder weniger deutlich ausgesprochen auch die mit "Mattkohle" bezeichnete Kohlenart, als deren reinste Form die Cannelkohle zu betrachten ist. Diese unterscheidet sich — bei grosser Aehnlichkeit in Zusammensetzung und Verhalten beim Vercoken — von der gleichfalls nur in der Gaskohlenpartie vorkommenden Mattkohle durch das oft gänzliche Fehlen der Streifen von "Glanzkohle".

Aus der Gegenüberstellung von echter Cannelkohle und

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Vergl. pag. 40 ff.

<sup>2)</sup> Ebenda.

Pseudo-Cannelkohle hinsichtlich der obigen sieben Merkmale ergiebt sich eine Uebereinstimmung nur bei Merkmal 1 und eine noch annähernde Uebereinstimmung bei den Merkmalen 2, 3 und 4, dagegen keinerlei Uebereinstimmung bei den drei übrigen. Vor allem ist die Pseudo-Cannelkohle ziemlich spröde. Grössere Stücke, wenn überhaupt erhältlich, zerbröckeln ziemlich leicht zu kleineren, welche durchaus nicht immer ebenso glatten und muscheligen Bruch wie echte Cannelkohle, dafür aber bald die an Kalamiten erinnernde, bald die augenkohlenartige Ablösung zeigen, welche der echten Cannelkohle fehlen.

Echte und Pseudo-Cannelkohle sind in Härte nicht merklich von einander verschieden; die eine wird von der andern nicht eigentlich geritzt. Ein scharfer Cannelkohlen-Splitter giebt auf einer Pseudo-Cannelkohlen-Fläche einen glänzend schwarzen Strich, ohne selbst abzubröckeln, wie dies bei Umkehrung der Operation zu bemerken ist. Ein spitzes Stahlinstrument aber giebt bei senkrechtem Aufsetzen desselben auf Cannelkohle einen glatten glänzenden Strich, aber eine sehr viel grössere Menge, zum Theil grobsplitterigen Pulvers, entsprechend der weit grösseren Sprödigkeit.

"Faserkohle" (s. w. u.) kommt in der deutlich ausgebildeten Pseudo-Cannelkohle äusserst selten vor und in der echten Cannelkohle niemals, weil beide keine eigentliche Schichtung besitzen wie die "Glanzkohle", auf deren Schicht- bezw. Ablösungsflächen sich überaus häufig Faserkohle findet und zwar in der Glanzkohle aller Flötzpartien.

Die Glanzkohle ist es, deren Vorkommen in der "Mattkohle" — oft in sehr feinen, dem unbewaffneten Auge kaum mehr sichtbaren Schnürchen — der Mattkohle ein streifiges Ansehen verleiht. Diese Streifung ist bei letzterer durchaus nicht zu verwechseln mit der bereits besprochenen kalamitenähnlichen Struktur bezw. Ablösungsform der in sich homogenen Kohle, wie sie bei Pseudo-Cannelkohle seltener vorzukommen scheint, dagegen bei der westfälischen Glanzkohle der mittleren Flötzpartien häufig angetroffen wird.

Wirkliche all mähliche Uebergänge von Glanzkohle in typische Pseudo-Cannelkohle sind, wie es scheint, nicht allzu häufig. Ein solcher Uebergang ist bis jetzt nur einmal beobachtet worden und zwar bei der Kohle von der westfälischen Zeche Minister Stein<sup>1</sup>), bei welcher Kohle undeutliche Schichtung erkennbar ist und feine Glanzkohlenschnürchen vereinzelt sich eingelagert finden.

Der immerhin leicht zu Verwechselungen Anlass gebenden äusseren Aehnlichkeit zwischen echter und Pseudo-Cannelkohle steht eine um so grössere Verschiedenheit beider in der prozentischen Zusammensetzung mit dem Verhalten beim Erhitzen gegenüber.

Bezüglich der Zusammensetzung sei auf die Analysen auf Tabelle III verwiesen, aus deren Vergleich hervorgeht, dass bei Pseudo-Cannelkohle gegen echte Cannelkohle (mit nur einer bis jetzt konstatirten Ausnahme — Pluto-Cannel) der Kohlenstoff-Gehalt überall höher ist (wegen niedigeren Gehaltes an Wasser- und Sauerstoff).

Niedriger dagegen (bezogen auf 1000 C) mit nur ebenfalls einer Ausnahme — (Pseudo-Cannel von Minister Stein)

- 1. der Gesammt-Wasserstoff mit Ausnahme von Minister Stein,
- 2. der "disponible" Wasserstoff mit Ausnahme von Minister Stein,
- 3. der "gebundene" Wasserstoff mit Ausnahme von Pluto-Cannel.

Durchweg höher als bei Cannelkohle ist die Cokesausbeute der Pseudo-Cannel, die eben keine Gaskohle ist.

Dem entsprechend könnte es nicht auffallend erscheinen, wenn die Gestalt der Tiegelcoke — wie sie durch den Schmelzbarkeitsgrad der jeweiligen Kohle bedingt ist — eben auch bei der Pseudo-Cannelkohle ein durchweg anderer wäre wie bei der echten Cannelkohle. Das ist aber keineswegs der Fall.

<sup>1)</sup> s. nachfolgende Tabelle im Text und anhängende Tabelle III.

Die Pseudo-Cannelkohlen können im geschmolzenen Zustande jedweden Flüssigkeitsgrad besitzen und demgemäss die Tiegelcokes jeden Blähungsgrad zeigen. Nur als "Sandkohle" — wie solche namentlich in der "magersten Partie" vorkommt — ist die Pseudo-Cannelkohle bis jetzt noch nicht angetroffen worden. Vergl. nachfolgende Tabelle im Text.

Der Aschengehalt der Pseudo-Cannelkohle ist zuweilen sehr niedrig und in keinem Falle so hoch, wie er zuweilen bei Cannelkohle (bei augenscheinlich ebenso gleichmässiger Vertheilung der Mineralsubstanz) angetroffen wird.

Gegenüber dem grossen Abstande zwischen Pseudo-Cannelund echter Cannelkohle hinsichtlich des chemischen und des relativen Alters bei so grosser äusserlicher (makroskopischer) Aehnlichkeit — gegenüber auch der verschiedenen Zusammensetzung der gleichalterigen, sich äusserlich vollkommen gleichenden Pseudo-Cannelkohlen bietet der Vergleich von Pseudo-Cannelkohle mit zugehöriger Glanzkohle eigentlich noch viel grösseres Interesse. Denn bei der so sehr grossen äusserlichen Unähnlichkeit der letzteren beiden müssen die verhältnissmässig geringen Unterschiede in der Zusammensetzung gewiss auffällig erscheinen 1).

In der nachstehenden Tabelle sind die für Pseudo-Cannelkohlen geltenden Zahlen fett gedruckt, hingegen mit gewöhnlichen Ziffern die Werthe für diejenigen Glanzkohlen, in welchen die (gleich nummerirten, mit a und b bezeichneten) Pseudo-Cannelkohlen vorkommen.

<sup>1)</sup> Ein Fall sehr ähnlicher Art ist in dem eigenthümlichen Uebergang der ausgesprochenen Glanzkohle in die von "blätterteigartiger" Textur gegeben, womit eine wesentliche Aenderung der prozentischen Zusammensetzung und des Verhaltens beim Vercoken ebenfalls nicht verbunden ist. (Bereits besprochen bei der "Glanzkohle".)

Fundorte:	ľ	п.	IIa.	111.	IV.	IV. IVa. V.	>	Va.	Vb.	VI.
Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff (Stickstoff).	85,68 5,01 9,31	90,33 4,18 5,49	89,58 4,32 6,10	89,48 4,52 6,00	88,40 4,77 6,86	85.68         90.33         89.58         89.48         88.40         87.10         88.54         86.40         87.10         88.54         86.40         85.55           5.01         4.18         4.32         4.52         4.77         4.97         5.58         5.60         5.49           9.31         5.49         6.10         6.00         6.86         7.93         5.88         8.00         8.66	88,54 5,58 5,88	\$8,54 86,40 8 5,58 5,60 5,88 8,00	85,85 5,49 8,66	88,74 6,00 8,26
auf 1000   disp. Wasserstoff Kohlenstoff   geb	13,57	38,68 39,74 7,59 8,47	39,74 8,47	42,13 8,26	43,92 9,70	44,72 38,68 39,74 42,13 43,92 45,69 51,72 53,24 51,36 13,57 7,59 8,47 8,26 9,70 11,36 8,30 11,51 12,57	54,72 8,30	53,24 $11,51$	51,36 $12,57$	60,19 7,40
Cokesausbeute	98,29 77,51 12,21	86,00 2,23	85,21 85,31 1,56	83,88 1,99	95,62 9,28	308.29         40.27         45.21         304.39         35.62         57.05         63.02         64.75         63.93           77.51         86.00         85.31         83.88         80.00         78.95         78.62         75.50         75.00           12.21         2.23         1.56         1.99         9.28         1.41         8.91         2.90         3.29	63,02 78,62 8,91	64,75 75,50 2,99		67,59 76,20 7,09
I. Zeche Johannes Erbstollen, 4. Flötz über "Hundsnocken"; magere Kohle.  II. "Alstaden, Flötz Sonnenschein  III. "Roland, Flötz Sonnenschein (== Wilhelm)  V. "Minister Stein, Flötz über Sonnenschein.  VI. "Rheinpreussen, Flötz über Sonnenschein.  VI. "Rheinpreussen, Flötz noch nicht identifizirt; oberste Fettkohle.  Die Beschaffenheit der Tiegelcokes ist folgende:  I. Gut geflossen, ziemlich aufgebläht (Pseudo-Cannelkohle).  III. Gesintert, platt, schwarz (desgl.).  III. Gesintert, platt, schwarz (Pseudo-Cannelkohle).  IV. Gut geflossen, wenig gebläht (Glanzkohle).  IV. Gut geflossen, wenig gebläht (Glanzkohle).  V. "nicht gebläht (obere Glanzkohle).  V. "gebläht (obere Glanzkohle).  V. Geflossen, aber sehr platt, gebläht, ge bors sten (Pseudo-Cannelkohle).  VI. Geflossen, aber sehr platt, gebläht, ge bors sten (Pseudo-Cannelkohle).	lotz üb hein hein (= ') Sonnen in (= ') Sonnen in (= ') Sonnen in here Fender: Fender: Sender: Sender: Sender: Sender: (Freder in the tender i	er "Hu Wilheln schein. ettkohle identifi identifi skohle). en (Psien en (Psien).	ndsnock  n) \ un  zirt; ob  nnelko)  nnelko-Ca	ken"; n terste F oerste F nle).	ettkohle ettkohle obje.	- e Kohle	_	.*	— 	

Wie schon gesagt, können also Pseudo-Cannelkohlen (im Gegensatze zu echten) Cokes von verschiedenster Beschaffenheit liefern. Es liegt auf der Hand, dass solche auffällige Aenderungen des Schmelzbarkeitsgrades bei Auftreten von wenig blähender oder gar sinternder Kohle (wie es Pseudo-Cannelkohle sein kann) in einem Cokeskohlenflötz von wesentlicher praktischer Bedeutung sein können.

Die Pseudo-Cannelkohlen sind in vorstehender Tabelle vom Liegenden nach dem Hangenden geordnet. Die Ordnung nach der Cokesausbeute ergiebt sich dabei ganz von selbst. Die letztere nimmt bekanntlich (im Ruhrbecken) von den liegenden nach den hangenden Flötzen zu ab, was eine Regel mit seltenen Ausnahmen ist, von denen die Kohle I eine — und zwar recht überraschende — bildet.

In den Rahmen einer Steinkohlen-Chemie füglich nicht hineinpassende Einzelheiten über das Vorkommen der Pseudo-Cannelkohle sind in einer Abhandlung des Verf. d. B. in der "Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate", Bd. XXXVI (1888) mitgetheilt, und das Nöthige über die "Mikrostruktur" weiter unten und auch in Kapitel VIII dieses Buches.

Als besondere Kohlenart (oder doch Varietät der Glanzkohle) dürfte die im Kapitel VIII nochmals besprochene "Pechsteinkohle" zu bezeichnen sein — so bezeichnet wegen ihres von der gewöhnlichen Glanzkohle verschiedenen und an manche Braunkohlen erinnernden Aeusseren. (Analyse auf Tab. III Nr. 35. Die "Pechsteinkohle" scheint im westfälischen Kohlengebirge selten zu sein und ist in einigermassen erheblicher Menge vom Verfasser nur auf der Zeche Dorstfeld angetroffen worden, wo sie sich in bis 4 cm starken Streifen in der Kohle des Flötz Elise (aus der Gasflammkohlenpartie, vergl. Tab. I) vorfand; in englischer Glanzkohle scheint sie weit häufiger vorzukommen<sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Nach der Untersuchung v. Gümbel's schliesst sich die Pechsteinkohle von Dorstfeld strukturell (s. u.) eng an die Glanzkohle an. Analysen der "Pech-

In der öfter citirten Abhandlung Schondorff's beschreibt derselbe eine bisher nur im Flötz Gneisenau auf Grube Dechen aufgefundene, aber nur auf Cokesausbeute untersuchte Kohlenart, "welche nur die hohe Cokesausbeute von 75,82% und die vollständig mangelnde Backfähigkeit, sonst aber nichts mit der Faserkohle gemein hat." Nach Schondorff "bildet sie vielleicht einen Uebergang zu den Anthraciten"). "Sie besteht aus einer dichten, scheinbar homogenen, wenig harten Masse mit unebenem Bruch und ohne jede Spaltbarkeit. Bei dunkler grauschwarzer Färbung besitzt sie ausserdem einen matten Graphitglanz, welcher allen andern Kohlenarten abgeht."

Als selbständige Arten können nicht aufgefasst werden die aus wohl unterscheidbaren Lagen von Matt- und Glanzkohle bestehende "Schiefer-" und "Blätterkohle"; ebenso nicht die hin und wieder so genannte "Grobkohle". Eher dagegen die in den sächsischen Kohlenablagerungen vorkommende "Russkohle", die von der eigentlichen "Faserkohle" (s. u. F.) strukturell darin verschieden ist, "dass sie nicht wie letztere aus Prosenchymgewebe, sondern in überwiegender Menge aus kurzstabförmigen und zerfallenen Parenchymzellen, untermengt mit nur einzelnen, nadelförmigen Gewebezellen besteht" (v. Gümbel).

Eine aus thierischen Stoffen entstandene Kohle ist die von v. Gümbel mit "Zoocarbonit" bezeichnete. Dieselbe ist glänzend schwarz, würfelig brechend, umschliesst zahlreiche Fischschuppen und ganze Fischreste, erscheint aber im Uebrigen dicht und scheinbar texturlos.

Streifkohle: 43-64 % Glanzkohle: 63-71 , Faserkohle: 79-92 ,

kohle" von Zwickau, die v. Gümbel mikroskopisch untersuchte, sind nicht zur Kenntniss des Verf. gekommen.

<sup>1)</sup> Bei einer Cokesausbeute von nur 75,82 % möchte sonst nicht leicht Jemand geneigt sein, schon von einem Uebergang zu den Anthraciten zu sprechen, wenn überhaupt das Bedürfniss zu einer derartigen Einrangirung empfunden werden sollte. Hoch nennt Sch. die Cokesausbeute, weil dieselbe nach seinen Angaben bei Saarkohlen sich innerhalb folgender Grenzen bewegt:

Durch zunehmenden Aschengehalt gehen die Hauptkohlenarten (Glanz- und Mattkohle) in das über, was man gemeiniglich bezeichnet mit

#### E. Brandschiefer.

Weniger gebräuchlich ist die Benennung Kohlenschiefer, welche doch mehr auf eine schieferige, wenig glänzende, aber allerdings auch aschenreiche Kohle (in Sachsen namentlich) Anwendung findet.

Die Brandschiefer sind mit Kohlensubstanz mehr oder weniger imprägnirte Thonschiefer, grau- oder bräunlichschwarz bis reinschwarz von Farbe. Nach dem Herausbrennen der Kohlensubstanz (was nicht selten — angeblich von selbst — auf den Halden erfolgt) bleibt die Mineralsubstanz meist in Folge höheren Eisenoxydgehaltes rothgefärbt, in Form des ursprünglichen Fossils zurück.

Die Brandschiefer geben in der Regel — und zwar die der (jüngeren) Gaskohlenflötze stets — eine relativ niedrige Cokesausbeute, oder anders ausgedrückt: auf aschenfreie Substanz bezogen geben die Brandschiefer (gleich den Mattkohlen gegenüber den Glanzkohlen) beim Glühen mehr flüchtige Bestandtheile ab, wie die Kohlen, mit welchen sie auf demselben Flötz zusammen vorkommen. Vergleiche die Zahlen der Tab. III. unter No. 18 u. 19

Der Grund hierfür ist ganz derselbe, wie der für den gleichen Fall bei Matt- und Glanzkohle aufgeführte. Die Kohlensubstanz der Brandschiefer nämlich ist besonders reich an disponiblem Wasserstoff, welcher die Verflüchtigung einer grösseren Menge Kohlenstoff bedingt. Da dasselbe aber auch für Matt-kohle von geringerem Aschengehalt erwiesen ist, so kann die grosse Menge entweichender flüchtiger Bestandtheile nur zum kleineren Theil auf etwaigen hohen Hydratwassergehalt der Thonsilikate zurückgeführt werden, woraus die Mineralsubstanz der Brandschiefer zumeist besteht. Ausserdem auch würde, wenn die Kohlensubstanz der Brandschiefer nicht be-

sonders reich an disponiblem Wasserstoff wäre, der hohe Gehalt an Mineralbestandtheilen an sich nur erniedrigend auf die Cokesausbeute wirken können, wie dies im vorigen Kapitel gezeigt wurde.

Die eben besprochene Thatsache, dass die in den meisten aschenreicheren Kohlen und wohl allen Brandschiefern enthaltene Kohlensubstanz beim Erhitzen besonders viel flüchtige Bestandtheile abgiebt (— oder wie der alte wenig zutreffende Ausdruck lautet — besonders "bituminös" ist) möchte sich aus der ungezwungenen Annahme erklären, dass die umhüllenden Mineralbestandtheile die Zersetzung resp. Entgasung, welche die Muttersubstanz der Kohlen erfahren hat, und die Kohlen selbst ja noch fortwährend erfahren, mehr oder minder aufgehalten hat.

In gleicher Weise dürfte sich auch der häufig konstatirte hohe Stickstoffgehalt der aschenreicheren Cannelkohlen und Brandschiefer gegenüber aschenärmeren Kohlen erklären lassen.

Es ist wohl zu bemerken, dass während einerseits bei der Mattkohle die Glanzlosigkeit und das Fehlen der Spaltbarkeit keineswegs durch den hohen Aschengehalt bedingt ist, ein solcher anderseits das Aussehen der Kohlen derart beeinflussen kann, dass es manchmal selbst für ein geübteres Auge schwer sein kann, eine beinahe cannelartige oder doch echter Mattkohle sehr gleichende Kohle von Brandschiefer zu unterscheiden. Es kann dies besonders dann der Fall sein, wenn die Aschensubstanz (auch bei nur mässigem Betrag) sehr gleichförmig mit der Kohlensubstanz vermengt ist, in welchem Falle die Asche nach dem Verbrennen in höchst lockerem Zustande zurückbleibt und deshalb fast ganz das Volumen des angewandten Kohlenpulvers einnimmt.

Das Strichpulver sehr "unreiner" (d. h. aschenreicher) oder wenigstens so aussehender Kohlen, welche dabei deutlich sichtbare mineralische (Bergmittel-) Einschlüsse gar nicht zu enthalten brauchen, ist zwar in der Regel mehr grau- oder braunschwarz, doch ist dieses Merkmal ein oftmals so trügerisches, dass zum Mindesten erst eine Bestimmung von Asche und Cokesausbeute eine Beurtheilung solcher Kohlen gestattet. Verwechselungen von Matt- und Cannelkohlen mit Brandschiefer kommen noch jetzt häufig genug vor. Es ist hierzu zu bemerken, dass an Matt- oder Cannelkohlen erinnernde Fossile der liegenden und liegendsten Flötze fast ausnahmslos hochaschenhaltig sind, während dies bei ähnlich aussehenden der hangenderen Partien durchaus nicht immer der Fall ist; wenigstens ist dies für das Ruhrgebiet konstatirt.

Quantitativ gegen die beiden Hauptkohlenarten sehr zurücktretend, jedoch sehr verbreitet und kaum in einer Flötzpartie ganz fehlend ist die

### F. Faserkohle 1).

Sie führt ihrem Aussehen ganz entsprechend auch den Namen "mineralische Holzkohle" und auch "faseriger Anthracit" (letzteren wegen ihres chemischen Verhaltens). Auch die körnigpulverige Varietät ist häufig. Die Faserkohle zeigt deutliche Pflanzenstruktur und bisweilen bestimmtere Reste (Stengelfragmente von Calamarien und Coniferen). Meist bildet sie nur dünne, aus regellosen Lagen bestehende (nur ausnahmsweise 1 cm erreichende) Lagen auf den Schicht- (Ablösungs-) Flächen, kommt aber, soweit bekannt, niemals auf den diese schneidenden Spaltungsflächen (s. oben Augenkohle) vor. Sie ist grauschwarz bis sammetschwarz, dabei seideglänzend und abfärbend, stets vollkommene Sandkohle und giebt eine hohe Cokesausbeute (Analysen auf Tabelle III). Nicht selten ist die Faserkohle von Schwefelkies durchdrungen, zuweilen ganz verkiest, woher wohl die sehr verbreitete Annahme, dass Faserkohle durch hohen Aschen- und Schwefelkiesgehalt charakterisirt sei.

<sup>1)</sup> Siehe auch oben unter "Russkohle" pag. 55.

Ein nur lokales Vorkommen sind die Russkohlenflötze (z. B. in Sachsen), welche durch gesteigertes Auftreten der Faserkohle entstehen.

# Der Charakter der Flötzkohle, bedingt durch deren Ungleichartigkeit.

Dass der Charakter eines Kohlenflötzes, d. i. die äussere und chemische Beschaffenheit der Durchschnittskohle desselben durch die Flötzbestandtheile — die Kohlenarten einschliesslich der Brandschiefer — bedingt sein muss, geht aus der Einzelbeschreibung dieser schon soweit hervor, dass zum Abschlusse dieses Kapitels nur eine Rekapitulation und eine kurze Besprechung der Flötzzusammensetzung im quantitativen Sinne erübrigt.

Wie bereits erörtert, pflegen die älteren sog. "gasarmen" Kohlen (von Bergmittel- und Brandschiefereinschlüssen abgesehen) nur aus Glanzkohle und der quantitativ meist zurücktretenden Faserkohle zu bestehen. Solche Kohle ist, wie eben auch die sie zusammensetzenden Kohlenarten, an sich spröde, ihrer ganzen Masse nach aber mehr oder weniger fest, je nach der Dicke der einzelnen Schichten und Häufigkeit zwischengelagerter Faserkohle.

Bei nichtbackenden, also direkt als Feuerungsmaterial zur Verwendung kommenden Kohlen, kommt die Faserkohle nur in soweit in Betracht, als sie, immer auf den Ablösungsflächen vorkommend resp. diese bedingend, den Festigkeitsgrad beeinflusst und in je grösserer Menge auftretend desto mehr den "Stückfall" mindert, oder, wenn kies- und aschenreich, den Schwefel- und Aschengehalt in die Höhe treibt.

Bei backenden Kohlen ist die Faserkohle ein unliebsamer Bestandtheil derselben, da sie, obwohl das Ausbringen erhöhend, als nichtbackende Kohlenart die Erzeugung fester Cokes oder doch grösserer fester Cokesstücke erschwert — ein

Uebelstand, welchem durch vorgängige Zerkleinerung und innige Mischung der Feinkohle vorzubeugen ist.

Die Kohle der hangenderen und hangendsten Flötze pflegt die "gasreichere" zu sein und ist es vielleicht nur das Saargebiet, wo die liegenden Flötze aus Gaskohle bestehen. Diese ist nur ganz ausnahmsweise lediglich Glanzkohle (und Faserkohle) und besteht vielmehr aus abwechselnden Lagen von Glanz- und Mattkohle (neben Faserkohle). Da letztere durchweg die "gasreichere" ist, so ist die Qualität der Durchschnittskohle hinsichtlich des Gasausbringens und der Flammigkeit natürlich von dem Vorwiegen der einen oder der anderen Kohlenart abhängig.

Unter Nr. 32 und 33 der Tabelle III ist eines der vielleicht nicht ganz seltenen Beispiele verzeichnet, dass zwei ganz verschieden beschaffene Kohlen nahezu identische prozentale Zusammensetzung haben, dabei aber verschiedene Cokesausbeute geben. Es ist dies also ein ausgezeichneter Fall von Isomerie, bedingt durch die zufällige Mischung zweier Kohlenarten in der einen Kohle. Die Pluto-Kohle nämlich besteht aus wechselnden feinen Streifen von Matt- und Glanzkohle, während die Hannibal-Kohle nur Glanzkohle ist, welche auf Flötz Mathilde in breiten Streifen mit matter Kohle wechselt.

Der Flötzkörper gerade der Gaskohlenpartie ist zuweilen von ausserordentlicher Ungleichartigkeit, welche für manche Flötze auf gewisse Erstreckungen charakteristisch ist. In solchem Falle ist die Kohle nicht allein im Ganzen stark differenzirt (so dass sie nur aus schmalen, vielfach wechselnden Streifen von Matt- und Glanzkohle besteht), sondern es treten auch sehr scharf von einander abgegrenzte, bis mehrere Cm mächtige Packen reiner Matt-, Glanz-, Pseudocannel- und typischer Cannelkohle auf, bald mit bald ohne Zwischenlagerung von Faserkohle- und Bergmittelschnüren 1). Beispiele dieser Art

<sup>1)</sup> Handelt es sich darum, eine zuverlässige Durchschnittsprobe von einem Flötz — namentlich einem augenscheinlich ungleichartigen — zu gewinnen,

enthält die untere Hälfte der Tabelle III. Solche charakteristische Packen halten oft auf grössere Erstreckungen hin aus um aber auch wohl im weiteren Fortstreichen in der Mächtigkeit sehr zu wechseln oder gar völlig zu verschwinden, wobei die Kohle desselben Flötzes mehr und mehr an Gleichartigkeit gewinnt und ihren Charakter ganz verändern kann. Aus diesem Grunde hat die vor längerer Zeit auf Anregung von bergtechnischer Seite unternommene chemische Untersuchung der "Leitflötze" (im Ruhrbecken), wovon man für die Identifizirung verwendbare Resultate erwartete, zu solchen nicht geführt.

So zeigte sich das Leitflötz der Gaskohlenpartie "Catharina" auf der Zeche Hansa ausserordentlich ungleichartig. Es sind da nicht weniger als dreizehn deutlich ausgesprochene Ablösungen resp. Kohlenlagen konstatirt und analysirt worden. Dasselbe Flötz zeigte auf der mehrere Stunden davon entfernten Zeche Elisabeth auch nicht entfernt mehr dieselbe Beschaffenheit und Zahl der Einzellagen (nur fünf) und chemische Zusammensetzung derselben, so dass von einer chemischen Identifikation schlechterdings nicht mehr die Rede sein konnte

Ein gleiches Resultat ergab die Untersuchung des Leitflötzes der "mageren" Partie. Von diesem wurde auf der östlich gelegenen Zeche Schürbank und Charlottenburg vor Ort
nicht weniger als 22 Ablösungen, d. h. einschliesslich 7 "Bergmittel", "Schrampacken", "Mappen" und zweier breiter Faserkohlenschnüre konstatirt. Die reinere, namentlich aber viel
gleichartigere Kohle desselben (geognostisch sicher identifizirten)
Flötzes der nahegelegenen Zeche Massen und der weit davon entfernten Langenbrahm hat ausweislich der Analysen
mit keiner einzigen Lage des Flötzes auf Schür-



so muss dies mit genügender Vorsicht, vor Ort, und zwar in der Weise geschehen, dass man ein Profilstück, oder wo dies (bei gebrächer Kohle) nicht thunlich ist, einen Schlitz durch die ganze Flötzmächtigkeit heraushaut, wobei man sich vor Verunreinigung der Probe durch "Nachfall" nach Möglichkeit zu hüten hat.

bank und Charlottenburg auch nur entfernte Aehnlichkeit.

Es sei endlich auch an die schon am Schlusse des II. Kapitels erwähnte Thatsache erinnert, dass die Kohle derselben Flötze überhaupt — d. h. aber abgesehen von der Zusammensetzung des Flötzkörpers — je nach Mächtigkeit der überlagernden Gebirgsschichten, und abgesehen von lokalen Störungen ganz verschiedenen Charakter besitzen kann, je nachdem also der Verkohlungs - (Entgasungs-) Prozess ein mehr oder weniger weit vorgeschrittener ist.

So wird die Sandkohle der Bochumer und Wittener Mulde von Osten nach Westen allmählich zu Sinterkohle und ebenso die Sinterkohle zu backender, die Kohle der Backkohlenflötze theilweise zu Gaskohle. Aehnliches ist auch für Niederschlesien konstatirt. Ein bezüglicher Passus aus Richter's "Technischchemischer Untersuchung der Niederschlesischen Steinkohlen" (Pr. Zeitschr. Bd. 19) lautet wie folgt:

"Obgleich ein Zusammenhang der Fuchsgrubenflötze mit "denen der Hermsdorfer Gruben mit Sicherheit angenommen "werden kann und zum Theil selbst nachgewiesen ist, hat "sich doch der Charakter der Kohlen durchaus verändert. "Dieselben sind zwar denen der Hermsdorfer Gruben (Glück "hilf) äusserlich sehr ähnlich, auch weicht ihre chemische Zu-"sammensetzung nur durch einen geringen Mindergehalt an "disponiblem und Mehrgehalt an gebundenem Wasserstoff "von diesen ab. Während aber die Flötze der Glückhilfgrube "mit wenigen Ausnahmen vorzügliche Fettkohlen liefern, sind "die Kohlen der Fuchsgrube fast nur schwach backend. "Eine Ausnahme macht in dieser Beziehung das zweite Flötz, "dessen Kohlen durchweg stark backen; bei den übrigen "tritt eine einigermassen erhebliche Backfähigkeit nur ganz "lokal auf."

Wiederum ähnlichen Verhältnissen begegnet man auch in noch anderen Kohlenfeldern, so in Südwales, in Durham, in

Pennsylvanien, in Russland, wo überall die Umwandlung der Kohle nur auf die verschiedenartige Bedeckung der Flötze zurückgeführt werden kann.

Vorläufiges über die Mikrostruktur der Kohlen.

Soweit es speziell die Charakteristik der vorstehend abgehandelten Kohlenarten angeht, sei darüber (unter Verweis auf Ausführlicheres in Kap. VIII d. B.) Folgendes mitgetheilt.

Die Verschiedenartigkeit der Pflanzenarten und Pflanzentheile lässt ihren Einfluss (nach von Gümbel<sup>1</sup>) erkennen:

- A. Bei der "Glanzkohle" durch das Vorherrschen von Rinden- und Holztheilen neben Blättern.
- B. Bei der "Mattkohle" durch die Häufigkeit von Blattorganen, besonders Epidermalgebilden und weniger derben Pflanzentheilen.
- C. Bei der "Cannelkohle" durch das konstante Auftreten von Kügelchen und Häutchen, welche man gewöhnlich als "Sporen" bezeichnet und neben algenartigen Klümpchen in ganz ausserordentlicher Häufigkeit vorfindet.
- D. Bei der "Pseudo-Cannelkohle" fehlen die für die echte Cannelkohle charakteristischen "algenähnlichen Gebilde" gänzlich, womit also ein wesentliches, unterscheidendes Merkmal für beide, makroskopisch einander ähnliche, aber ihrem Vorkommen und ihrer Zusammensetzung nach verschiedene Kohlenarten gegeben ist.

Von der mit Pseudo-Cannelkohle verwachsenen oder zusammen vorkommenden Glanzkohle unterscheidet sich die erstere
durch ihr Verhalten beim langsamen Verbrennen, wobei die
Asche der Pseudo-Cannelkohle eine ganz auffällig blättrig geschichtete Textur zeigt, während die Asche der Glanzkohle zu
sehr reduzirten kleinen Klümpchen zusammenfällt. Die Textur



Sitzungsberichte der K. bayer. Akad. d. Wissenschaften. Math.-phys. G. 1883, 1.

der Pseudo-Cannelkohlenasche deutet nach v. Gümbel auf die specifisch sedimentäre (allochthone) Bildung der Pseudo-Cannelkohle, im Gegensatz zur Glanzkohle, deren Bildung als eine vorwiegend autochthone angesehen werden muss.

Anthracitische Faserkohlenreste, wie sie in der Glanzkohle wohl eingelagert, aber in deren Masse selbst fehlen, lassen sich in der Pseudo-Cannelkohle deutlich erkennen.

Die aus Vorstehendem bezüglich der letzteren sich ergebenden Schlüsse sind im Wesentlichen folgende:

- I. Pseudo-Cannelkohle und echte Cannelkohle stammen nicht von denselben Pflanzentheilen ab, wie dies die Abwesenheit der für die Cannelkohle charakteristischen "algenähnlichen Körperchen" in der Pseudo-Cannelkohle beweist.
- II. Die Pseudo-Cannelkohle der Fettkohlenpartie und die Mattkohle der Gaskohlenpartie (welche ebenfalls verschieden zusammengesetzt sind) stammen von den selben Pflanzentheilen, wie das Vorherrschen von Epidermal-Zellen (von Blättern und weniger derben Pflanzentheilen) in beiderlei Kohlen bekundet. Und zwar im Gegensatz zur Glanzkohle, in welcher eben diese Struktur-Reste bis zum völligen Verschwinden zurücktreten.

III. Die mit Pseudo-Cannelkohle verwachsene Glanzkohle unterscheidet sich in keiner Weise von anderen Glanzkohlen, in welchen Pseudo-Cannelkohle nicht vorkommt.

Dem nachfolgenden Abschnitt (2) vorgreifend, sei hier schon bemerkt, dass ein durchgreifender, nicht bloss textureller Unterschied zwischen zusammen vorkommender Glanz- und Pseudo-Cannelkohle darin besteht, dass feines Glanzkohlenpulver, mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit digerirt, kaum Spuren von bräunlicher Färbung annimmt — im Gegensatz zu Pseudo-Cannelkohle, und trotz der so wenig verschiedenen elementaren Zusammensetzung beider Kohlenarten.

E. Die Brandschiefer, worunter hier nur die pflanzenführenden, und nicht die (eine besondere Gruppe bildenden) vorwaltend thierischen Ueberresten entstammenden verstanden sind, schliessen sich ihrer Mikrostruktur nach enger an die "Mattkohle" an als an echte Cannelkohle, deren charakteristische Einlagerung (siehe unter C) den Brandschiefern fehlen.

F. Die "Faserkohle", deren holzähnliche Pflanzenstruktur so deutlich ausgesprochen ist, dass ihre Abstammung von baumartigen Pflanzen¹) verschiedenster Art ganz ausser Zweifel steht, ist fraglos durch einen eigenthümlichen Vermoderungsprozess entstanden, und die dabei gebildeten Trümmer dem übrigen, die gewöhnliche Flötzkohle bildenden Pflanzenmaterial zugeführt worden. (Näheres darüber im Kapitel VIII.)

Beim Anthracit stellten sich wegen dessen Schwerangreifbarkeit durch chemische Agentien der Herstellung von Präparaten für die mikroskopische Untersuchung ungemeine Schwierigkeiten entgegen. v. Gümbel bediente sich für diesen Zweck (nach dem Vorgang Barley's und Teschemacher's) mit Erfolg der Einäscherung, und konnte auf diesem Wege das Vorhandensein wohlerhaltener Zellen und Gefässe, wie sie im Holzgewebe sich vorfinden, nachweisen.

Das vorstehend über strukturelle Unterschiede Gesagte erklärt also die durch die chemische Untersuchung konstatirten substanziellen Unterschiede — namentlich der beiden Hauptkohlenarten ("Glanz"- und "Mattkohle") — direkt durch den Nachweis der verschiedenen Pflanzentheile (Holz- und Blattzellen), und nicht Pflanzenstoffe, wie wohl gelegentlich in weder klarer noch pflanzenphysiologisch motivirbarer Weise zu begründen versucht worden ist. —

## 2. Die harzartigen (löslichen) Bestandtheile.

Unter dieser oder ähnlicher allgemeiner Bezeichnung findet man eine Anzahl von Kohlenstoff, Wasserstoff und mit Aus-

<sup>1)</sup> Bei der Carbonkohle wohl hauptsächlich Lepidondendron, Sigillarien, Ulodendron und Kalamiten.

nahme der paraffinartigen (Ozokerit u. A.) immer auch Sauerstoff enthaltenden Körper aufgeführt, welche als accessorische Bestandtheile von Stein- und Braunkohle (und auch Torf) vorkommen.

Nur diejenigen dieser Körper, welche mit einiger Sicherheit auch — oder nur — als Begleiter der Steinkohle auftreten, werden nachstehend unter Angabe ihrer Zusammensetzung und wesentlichsten Merkmale aufgeführt. (Wegen des Näheren sei auf die beiden Werke: Dana, a System of Mineralogy, und Rammelsberg, Mineralchemie, verwiesen.)

1. Middletonit, harzglänzend. Im reflektirten Lichte rothbraun, im durchfallenden tiefroth; als Pulver lichtbraun. Nur spurweise in heissem Alkohol, Aether oder Terpentinöl löslich. Schwer schmelzbar und poröse Kohle hinterlassend; auf glühender Kohle wie Holz abbrennend.

Zusammensetzung im Mittel nach Johnston:

C = 86,21 H = 8,03 O = 5.76.

2. Pyroretin. Schwarz-braun, fett- bis harzglänzend, Pulver holzbraun. Leicht schmelzbar unter Ausgabe weisser Dämpfe und Hinterlassung schwarzen Kohlenrückstandes. Brennt unter Verbreitung eines ambraartigen Geruches. Theilweise in Alkohol und Aether löslich. Zusammensetzung des in Alkohol löslichen Antheils nach Stanek:

C = 80,02 H = 9,42O = 10.56

3. Reussinit. Roth-braun, löslich in Alkohol und Aether. Zusammensetzung nach Stanek:

C = 81,09 H = 9,47O = 9.44

Stanek hält die Substanz für ein Gemisch des Pyroretin mit einem anderen Harz.

4. Scleretinit. Dunkelbraun bis schwarz, pechglänzend und spröde. Mit russender Flamme unter Entwickelung brenzlichen Geruches brennend. In keiner Flüssigkeit löslich.

Zusammensetzung nach Mallet:

$$C = 76,47-77,15$$
 $H = 8,86-9,05$ 
 $O = 10,72-10,12$ 
 $Asche = 3.68$ 

5. Rosthornit (in tertiärer Schwarzkohle). Fettglänzend, granatbraun, im durchfallenden Lichte weingelb. Mit russender Flamme und unter Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe brennend. Zusammensetzung nach Höfer:

$$C = 84,42$$
  
 $H = 11,11$   
 $O = 4.57$ 

6. Anthrakoxen. Schwarzbraun bis hyacinthroth. Nicht ohne Zersetzung, d. h. nur theilweise mit gelber Farbe in Aether löslich. Mit russender Flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruches verbrennend. Leicht schmelzbar.

### Zusammensetzung

nach Laurentz:	nach Fleck
C = 75,274	76,363
H = 6,187	6,867
O = 18,539	16,770

7. Guyaquilit. Nicht oder schwach harzglänzend. Wenig löslich in Wasser (? Dana), sehr löslich in Alkohol; diese Auflösung ist gelb und von sehr bitterem Geschmack. Auch in Kalilauge ist der Guyaquilit löslich und aus der kalinischen Lösung durch Säuren fällbar. Erweicht bei pp. 69° und ist bei 100° flüssig. — Aehnlich verhält sich der Berengelit. Zusammensetzung nach Johnston:

Guyaquilit	Berengelit	
C = 77,00	72,40	
H = 8,18	9,28	
O = 14,82	18,32	

Ob die paraffinartigen Kohlenwasserstoffe wie Ozokerit, Hatchettin u. A. wirklich auch in oder mit Steinkohlen vorkommen, geht aus den betr. Literaturangaben nicht mit genügender Sicherheit hervor. Diese Körper sind wachsartig, weich, grün bis gelblichbraun und von angenehmem aromatischem Geruch, löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl u. dergl., aus der heissgesättigten Lösung sich krystallinisch abscheidend.

Zusammensetzung: 
$$C = 84,43 - 86,80$$
  
 $H = 13,69 - 15,29$ .

Eigenschaften und Zusammensetzung der vorbeschriebenen und ähnlicher Körper werden von verschiedenen Autoren nicht immer ganz gleich, ja zuweilen sogar ziemlich verschieden angegeben. Es scheint hiernach, als ob manche dieser überhaupt nicht so recht scharf definirbaren Körper zuweilen miteinander verwechselt worden sind. Einem genaueren Studium derselben stand überdies wohl nicht selten der Mangel an hinreichendem Untersuchungsmaterial entgegen. Dass die untersuchten Körper manchmal auch Gemenge verschiedener waren, ist sehr wahrscheinlich <sup>1</sup>).

Im westfälichen Steinkohlengebirge sind grössere Konkretionen harzartiger (löslicher) Körper bislang nicht angetroffen worden. Vor etwa 6 Jahren wurde von dem verstorbenen Bergreferendar Dondorff (zuletzt Lehrer an der Bochumer Bergschule und Konservator der berggewerkschaftlichen Sammlungen) auf mehreren westfälichen Gaskohlen (zuerst der Zeche Hannibal) in dünnen Blättchen eine schwärzliche, im auffallenden Licht rothbraun schillernde und braunen Strich gebende Substanz beobachtet. Dieselbe ist anscheinend vollständig<sup>2</sup>) in Aether löslich und brennt mit leuchtender russender Flamme

<sup>1)</sup> Vergl. Dana: A Syst. of Mineralogy pag. 745 Nr. 809 u. 810.

<sup>2)</sup> Was deshalb nicht genau festgestellt werden konnte, weil anhängendefeine Kohlenpartikel nie völlig beseitigt werden konnten.

unter Verbreitung eines weihrauchartigen Geruches. Die ätherische weingelbe Lösung ist durch sehr schöne, an die der Chininsalze erinnernde Fluorescenz ausgezeichnet.

Das überaus sparsame, wenn auch anscheinend ziemlich verbreitete Vorkommen der Substanz gestattete keine eingehendere Untersuchung der Substanz selbst. Die ziemlich grosse Verbreitung derselben aber geht mit Sicherheit aus der schon vor etwa 9 Jahren gemachten Beobachtung hervor, dass die Kohle der hangenderen Flötze beim Schütteln mit Aether die beschriebene gelbe fluoreszirende Lösung geben. Verdunsten derselben hinterbleibt ein brauner harzartiger Körper zurück, welcher sich dann nicht wieder ganz in Aether löst. Die partielle Lösung fluoreszirt nicht mehr und auch die ursprüngliche Lösung verliert nach längerem Stehen ihre Fluorescenz unter Abscheidung eines braunen flockigen Körpers. Die Menge der mit Aether extrahirbaren Substanz ist in den Kohlen der liegendsten Flötze fast oder ganz Null, steigt aber bei denen der hangenderen Flötze bis 0,3%. In Schwefelkohlenstoff scheint sich etwas mehr zu lösen und die Lösung darin ist dunkel weingelb und gleichfalls stark fluoreszirend (s. weiter unten).

Die Analyse des Rückstandes vom ätherischen Auszug ergab folgende Zahlen<sup>1</sup>):

C = 87,22 H = 9,20 O = 2,29 S = 1.29

Stickstoff fehlt.

Beim Erhitzen im bedeckten Platintiegel verbleiben 32,09 einer Backkohlen-Coke gleichenden Kohle. Der beim Verbrennen sich verbreitende Geruch ist ein angenehm weihrauchartiger.

<sup>1)</sup> Mittel aus zwei sehr gut übereinstimmenden Analysen.

Die im Aether lösliche Substanz ist nach allem vorstehend Mitgetheilten nicht identisch mit einem der vorhin beschriebenen sieben Körper (oder sonstigen in Stein- und Braunkohle oder Torf vorkommenden), welche vor allem sehr viel mehr Sauerstoff (und auch keinen Schwefel) enthalten. Es ist auch gar nicht anzunehmen, dass eine so auffallende und für den obenbeschriebenen Körper so charakteristische Eigenschaft wie das Fluoresziren der Lösungen bei den anderen harzartigen übersehen worden sein sollte. Ein Schwefelgehalt ist bei keinem der früher untersuchten "harzartigen" Körper angegeben.

Chloroform löst aus Gaskohle eine beträchtliche Menge einer dunkelbraunen, pechglänzenden Substanz von petroleumartigem Geruch. Das Nachfolgende bezieht sich auf den pp. 1,25% betragenden Extrakt aus Gaskohle der westfälischen Zeche Pluto. Die Chloroformlösung ist dunkelweingelb bis braun und zeigt stark grüne Fluorescenz. Die einmal ausgeschiedene Substanz ist wieder vollkommen in der Kälte in Chloroform löslich und zwar unter der zuerst erwähnten Fluorescenz, auch ist die Lösung bei längerem Stehen im Lichte keiner Veränderung unterworfen. Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen vollständig, Aether und Alkohol dagegen nur theilweise und zwar so, dass aus dem in Aether unlöslichen Theile eine weitere Menge durch Alkohol ausziehbar ist. Alle Lösungen fluoresziren grün bis blau-grün.

Die Substanz schmilzt zwischen 75—80°C.; bei 100° ist die Verflüssigung vollständig. Zwischen 130—140° beginnt vollständige Zersetzung unter Bildung weisser Nebel, die sich zu einer weingelben, öligen Flüssigkeit von stechendem Geruche verdichten. Die Verbrennung erfolgt mit stark russender Flamme; es hinterbleibt eine poröse Kohle.

Die Analyse der mehrfach durch Lösen und Filtriren gereinigten Substanz ergab folgende Werthe:

Die unvollständige Löslichkeit der Substanz in Alkohol und Aether lässt vermuthen, dass dieselbe aus einem Gemisch mehrerer Verbindungen besteht. Durch fraktionirte Extraktion gelingt es vielleicht, eine vollkommene Trennung derselben zu erzielen. Ein in Aether löslicher Theil wurde in geringer Menge erhalten. Die hellbraun-gelbe, angenehm aromatisch riechende Masse ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich und zeigt bei vollständigem Fehlen von Schwefel und Stickstoff folgende prozentische Zusammensetzung:

C = 84,82 % H = 10,51 , O = 4.67 ,

Bemerkenswerth ist beim Vergleiche dieses Aetherauszuges mit dem vorigen einerseits: die Abwesenheit von Stickstoff in beiden Fällen und anderseits der Gehalt an Schwefel im ersten und das Fehlen desselben im zweiten Falle.

Es ist daraus zu schliessen, dass die extrahirbaren Bestandtheile verschiedener Kohlen keineswegs dieselben sind.

Herr Paul Siepmann (Assistent am berggewerkschaftlichen Laboratorium), von welchem die vorstehende Untersuchung des Chloroformauszuges ausgeführt ist, behält sich weitere (bereits im Gange befindliche) Bearbeitung des Gegenstandes und besondere Veröffentlichung darüber vor.

In einer Abhandlung von Dr. H. Reinsch sen. (Journal f. pr. Chemie Jahrg. 1880), (welche nebenbei gesagt wegen ungeheuerlicher Vermuthungen und Angaben betr. Sauerstoff- und Phosphorgehalt der Steinkohlen bemerkenswerth ist), wird mitgetheilt, dass der weingeistige Auszug von Steinkohle eine

vollkommen klare gelbliche Lösung war, welche bei reflektirtem Lichte blau schillerte und einen schwachen Geruch nach Steinkohlentheeröl besass. Das Destillat der alkoholischen Flüssigkeit schillerte ebenfalls, namentlich beim Vermischen mit viel Wasser. Reinsch hält den mit Weingeist verflüchtigten Körper für "verändertes Chenopodin". "Chenopodin" nennt R. einen von ihm in Gemüsen, dem Saft von Melitotus albus und Weizensaft aufgefundenen und im neuen Jahrb. f. Pharm. 20, 27 u. 28 beschriebenen Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{13}O_8N$ .

E. Guignet¹) zog aus grobgepulverter Fettkohle 2 ⁰/₀, aus feingepulverter 4 ⁰/₀ einer braunen Súbstanz mittels Phenol aus. Sie scheidet sich daraus theilweise beim Erkalten und vollständig auf Alkohol-Zusatz in Form brauner Flocken ab.

Das feine Pulver der Kohle selbst lieferte mit Salpetersäure behandelt Oxalsäure und Oxypikrinsäure (Trinitroresorcin), welche in wässerige Lösung gingen.

Der bei der Behandlung mit Salpetersäure verbliebene Rest von Kohle enthielt "der Nitrocellulose ähnliche" nitrirte (explosive) Produkte. Ein Theil des Rückstandes ist in Alkalien und selbst Ammoniak mit brauner Farbe löslich.

Die Gegenwart von Trinitroresorcin in den Oxydationsprodukten veranlasste G. zu dem Versuch: Resorcin aus der Kohle durch Schmelzen mit kaustischer Soda und Destillation der Schmelze im Bleibad zu gewinnen. Es wurde hierbei aber nur Ammoniak und Anilin genommen.

Der Destillationsrückstand löste sich zum grossen Theil in Wasser mit dunkelbrauner Farbe. Aus der wässerigen Lösung wurden durch Säuren humusartige Körper gefällt, welche G. von Cellulose-Resten in der Steinkohle ableitet.

Die Oxypikrinsäure hält G. für entstanden durch Einwirkung von Salpetersäure auf die harz- oder wachsartigen Bestandtheile der Steinkohle.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88 pag. 590.

NB. Man vergleiche die gegen Ende des Kap. VIII besprochenen Arbeiten und Angaben von Schinnerer und Morawsky, Jacobsen und F. Schultze.

## 3. Der Wassergehalt (und die "Hygroskopicität") der Steinkohlen.

Es braucht nicht gesagt zu werden, dass der Feuchtigkeitsgehalt einer frisch geförderten Kohle, also deren "Grubenfeuchtigkeit", ein zufälliger ist und ein sehr schwankender sein muss:

Unter Wassergehalt ist hier der Gehalt an solchem Wasser verstanden, welches die Steinkohle (die gleich anderen festen Körpern auf ihrer Oberfläche Wasserdampf zu verdichten vermag) nach einigem Verweilen an der Luft noch zurückhält.

Diese — von einer dann luft- oder staubtrockenen Kohle — zurückgehaltenen Menge Wasser sind selbstverständlich zwar abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt und der Temperatur der umgebenden Luft, aber unter gleichen Bedingungen ungleich gross bei verschiedenen Kohlen. Diese caeteris paribus sich ergebende Ungleichheit ist bedingt durch die ungleich grosse Flächenanziehung, welche verschiedenen Kohlen eigen ist.

Als Maass dieser Flächenanziehung für Gase oder Dämpfe überhaupt kann nach Richters diejenige Menge Wasser dienen, welche möglichst reine gleichmässig gepulverte und auf einem Uhrglas ausgebreitete Kohle unter einer Glasglocke, deren Innenwand zum Theil mit angefeuchtetem Papier belegt ist, bei 15° im Maximum (welches in 24 Stunden erreicht zu sein pflegt) aufzunehmen vermag.

Die so aufgenommene Menge Wasser<sup>1</sup>) wird durch Trocknen im Schwefelsäureexsiccator oder bei 100 <sup>0</sup> bestimmt, und

<sup>1)</sup> Eben so gut lässt sich die "Hygroskopicität" auch in der Weise ermitteln, dass man die Gewichtszunahme bestimmt, welche die getrocknete Kohle im feuchten Raum erleidet.

ist im Allgemeinen um so geringer, je weiter die Zersetzung der Pflanzensubstanz, aus welcher die betr. Kohlen entstanden sind, vorgeschritten ist. Die Wasseraufnahme (Hygroskopicität) wird also in der Regel am grössten sein bei den wasserstoffund sauerstoffreichsten und am geringsten bei den anthracitischen Kohlen; sie ist auch sehr viel grösser bei Braunkohlen (wo sie über 20 % betragen kann), und bei Ligniten grösser als bei älteren Braunkohlen, während sie bei Steinkohlen zwischen 2 und 7,5 % liegt und nicht oft über 4 % geht. (Vergl. auch Kap. VIII.)

In wieweit die Hygroskopicität als Maass der Flächenanziehung überhaupt angesehen werden kann und in Beziehung zu den die Verwitterung bedingenden Vorgängen steht, wird im Kap. VII besprochen werden.

Richters selbst will für seine die Hygroskopicität betreffenden Angaben (und daraus gezogenen Schlüsse), insoweit sie auf das Alter der Kohlen sich beziehen und für Niederschlesien jedenfalls zutreffend sind, allgemeine Gültigkeit nicht in Anspruch nehmen. Richters beobachtet an Waldenburger Kohlen, dass die Fähigkeit, Wasser zu kondensiren, bei Kohlen ein und desselben Flötzes auf sehr weite Erstreckungen gleich bleibt, oder doch nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist. (Dingler pol. Journ. 195 pag. 320/21.)

Ferner macht Richters geltend, dass die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, in keinem bestimmten Verhältniss zu der Struktur der Kohle steht, und dass stückreiche Glanzkohlen nicht selten eine dreimal grössere Menge Wasser aufnehmen als sehr lockere, milde und leicht zerreibliche Schieferkohlen von fast lamellarer Struktur, denen man dieser letzteren zufolge eine ganz bedeutendere Hygroskopicität zutrauen möchte.

Für westfälische Kohlen¹) hat sich allerdings ebenfalls herausgestellt, dass die "gasreichen" Kohlen der hangenderen Flötze eine grössere Hygroskopicität besitzen wie die mageren.

<sup>1)</sup> Chem. Beiträge pag. 31.

So ergaben sich für die Durchschnittsproben:

von 7 hangenden Flötzen der Zeche Hannover: 4,2-5,5 %

- Gaskohle ""Bismarck: 5,79
- " " Ewald: 6,00 "

dagegen für Backkohlen der mittleren Partie erheblich weniger, so z. B. bei

8 Flötzen der Zeche Prosper: 1,4-3,8 (aber meist unter  $3^{0}/_{0}$ ). 16 " " Ruhr und Rhein:  $1-2^{0}/_{0}$ .

Bei anthracitischer Kohle von

5 Flötzen der Zeche Langenbrahm: 0,99-2,35 (meist unter 20/0).

Was die beiden Hauptkohlenarten des Ruhrbeckens anlangt, so scheinen dieselben überall verschiedene Hygroskopicität zu besitzen, und möchte diese zumeist grösser bei der Glanzkohle wie bei der Mattkohle ein und desselben Kohlenstückes sein<sup>1</sup>).

Während von Richters für niederschlesische Durchschnittskohle ein und desselben Flötzes im Streichen desselben auf weitere Erstreckungen ein Gleichbleiben der Hygroskopicität konstatirt ist, wurden vom Verfasser<sup>2</sup>) ziemlich bedeutende Differenzen in ganz geringen senkrechten Abständen, nämlich den verschiedenen Packen (Bänken) derselben Flötze wie folgt, ermittelt:

		Unterpacken.	Mittelpacken.	Oberpacken.
Flötz.	1.	1,290	0,970	1,500
,,	2.	1,272	1,186	0,873
,,	3.	3,528	1,972	2,179
,,	4.	4,662	3,816	6,051
,,	5.	1,030		2,074

Als sehr bemerkenswerthe Ausnahme von der Regel: dass die in der Verkohlung am meisten vorgeschrittenen Kohlen eine geringere Hygroskopicität besitzen wie die jüngeren — sei die ausserordentlich hohe Zahl 5,5 genannt, welche für den ausserordentlich harten Anthracit von Piesberg bei Osnabrück

<sup>1)</sup> Vergl. Tab. III.

<sup>2)</sup> Chem. Beiträge pag. 32.

(spec. Gew. 1,61) ermittelt wurde. Diese Anomalie erklärt sich nicht aus dem Aschengehalt, welcher bei der betr. Probe nur 3,99 %, und auch nicht aus dem Schwefelgehalt, welcher nur 1,54 % (entsprechend 2,88 F<sub>e</sub>S<sub>2</sub>) betrug. Die bedeutende Gewichtszunahme liesse sich schon der kurzen Versuchsdauer halber nicht mit Oxydation des Schwefelkieses in Verbindung bringen. Richters hat überdies mit reinem Quarzsand gemischten zerriebenen Schwefelkies mit gemessenen Volumen trockener wie feuchter Luft in Berührung gebracht und für den ersteren Fall keine und für den letzteren eine nur sehr geringe Sauerstoffaufnahme konstatirt.

Der ganz genauen Bestimmung der Feuchtigkeit in Steinkohlen (u. a. Brennstoffen) stellen sich (niemals ganz zu beseitigende) Schwierigkeiten entgegen, die in den (im Kap. VII näher zu besprechenden) chemischen Veränderungen begründet sind, welche die Kohlen schon beim Erwärmen auf 90° — nach längerer Zeit wenigstens — erleiden. Während (oder doch gegen Ende) des Trocknens findet eine geringe Entwickelung von Kohlenwasserstoffen und darnach auch Sauerstoffaufnahmen statt. Letztere hat auch Entwickelung von Kohlensäure und Neubildung von Wasser zur Folge, deren Menge aber dem aufgenommenen Sauerstoffe nicht äquivalent, sondern kleiner ist. Unter Umständen können sich beiderlei Vorgänge (Gasabgabe und Sauerstoffaufnahme) derart kompensiren, dass die zu trocknende Kohle trotz ihrer chemischen Veränderung gar keine Gewichtsveränderung bei zu langem Trocknen erleidet.

Es werden von verschiedenen Chemikern verschiedene Trockentemperaturen vorgeschlagen; so von Schondorff 90°, Richardson 100°, Hinrichs 115° während einer Stunde.

Für wissenschaftlich genaue Versuche hat die Erwärmung in einem Luftbade (dem Rammelsberg'schen etwa) zu geschehen, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung steht. Nach Auspumpen der Luft wird durch pyrogallussaures Kali von Sauerstoff befreite Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure eintreten gelassen und die Trocknung bei 100° vollzogen.

Der Rochleder'sche Trockenapparat¹) ist in folgender Weise angeordnet: Eine die Probe enthaltende Röhre ist mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen, welcher ein Zu- und Ableitungsrohr für getrockneten Wasserstoff oder Kohlensäure trägt. Das beschriebene Rohr taucht neben einem Thermometer in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss und dieses wieder in ein Paraffinbad. Quecksilber- und Paraffinbad können durch ein Luftbad ersetzt sein. Das Ableitungsrohr kann mit einem Chlorcalcium- oder Schwefelsäurebimsteinrohr in Verbindung gesetzt sein und so eine direkte Kontrolle-Wasserbestimmung ausgeführt werden.

Für technische Zwecke lässt sich der Feuchtigkeitsgehalt genügend genau durch zweistündiges Trocknen im Luftbade bei 100° bestimmen. Die Probe kann sich zwischen zwei nicht genau aufeinander liegenden Uhrgläsern befinden, welche jedoch bei der nach dem Erkalten (unter dem Exsiccator) vorzunehmenden Wägung genau aufeinander gepasst und durch Klammern zusammengehalten sein müssen. F. Fischer's Angabe (l. cit.), dass das Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit gut schliessendem Deckel (!) vorzunehmen sei, ist cum grano salis zu nehmen.

Da getrocknete Kohle hygroskopisch ist, nimmt man die Elementaranalyse mit ungetrockneter Kohle vor, und bringt die besonders bestimmte Feuchtigkeit bei der Berechnung der Resultate in Abzug.

## 4. Die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase.

(Hierzu Tabelle IV.)

Die Kenntniss über diesen in wissenschaftlicher und in praktischer Beziehung (hinsichtlich der Schlagwetterfrage) gleich

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie 66. 208.

wichtigen Gegenstand hat seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches eine sehr bedeutende Erweiterung erfahren.

Es gilt dies allerdings — dem unmittelbar verfolgten praktischen Ziele entsprechend — nur für die von den Kohlen exhalirten Gase, insoweit diese eine Verschlechterung der Grubenluft im Allgemeinen bewirken, sondern namentlich zur Bildung von "schlagenden Wettern" Anlass geben, deren wesentlichsten Bestandtheile Kohlenwasserstoffe sind. Diese neueren wichtigen Ermittelungen verdankt man den Arbeiten der zu diesem Zwecke niedergesetzten Kommissionen verschiedener Staaten — insbesondere der zuletzt in Thätigkeit getretenen Preussischen, deren Bericht¹) überall auf die von den anderen Kommissionen erhaltenen Resultate Bezug nimmt.

Zunächst aber seien hier die von den Kohlen eingeschlossenen Gase besprochen.

Grundlegende Untersuchungen darüber verdanken wir E. v. Meyer (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 5, p. 144 und 407 ff. und Bd. 6, p. 360). In gleicher Richtung wurden Untersuchungen ausgeführt von J. W. Thomas. Chem. Soc. J. 1876, 2, 144.

Die Austreibung der Gase bewirkte v. Meyer durch Erwärmen der zu Nussgrösse zerkleinerten Kohlen in luftfreiem Wasser bei nur gelindem Sieden desselben und unter Beobachtung von Vorsichtsmassregeln, welche Beseitigung adhärirender und Diffusion der äusseren Luft zum Zwecke hatten.

Durch besonderen Versuch wurde die Gesammtmenge der eingeschlossenen Gase ermittelt.



<sup>1)</sup> Hauptbericht der Preussischen Schlagwetter-Kommission (Berlin: Ernst & Korn); im Weiteren abgekürzt citirt: Hauptber. d. Pr. Schl.-Kom. (Unter den reichlichen Quellenangaben sind zu vermissen die Arbeiten Dixon's (Lond. Soc. Proc. und Chem Soc. 7) über die Rolle, welche Wasserdampf u. a. wasserstoffhaltige Gase bei der Explosion von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen spielen, sowie die von Berthelot und Vieille (C. r.) über die Drucke detonirender Gasgemische, die relative Schnelligkeit explosiver Gasgemische und den Einfluss der Dichte explodirender Gasgemische auf den Druck.)

Neubildung von Gasen während des Versuchs konnte unter den eingehaltenen Bedingungen als ausgeschlossen betrachtet werden, wie besondere bezügliche Versuche ausserdem noch ergeben haben.

Wie aus der anliegenden Schluss-Tabelle IV und IVa ersichtlich, fehlen Kohlenwasserstoffe nur in einzelnen Fällen den Kohlen von Schacht Burgk (Tabelle IV, Nr. 1, 2, 3), zwei englischen (Nr. 24 und 25) und der Gaskohle von Zeche Zollverein (Nr. 14).

Bei den übrigen frischen Kohlen bildet  $\mathrm{CH_4}$  (Grubengas, Sumpfgas, Methan oder Methylwasserstoff) neben Stickstoff den Hauptbestandtheil.

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Aethan oder Aethylwasserstoff) und neben diesem noch kleinere Mengen durch Schwefelsäure absorbirbare höhere Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich Butylen und vielleicht noch andere höhere Glieder der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) findet sich und zwar gegen CH<sub>4</sub> vorwiegend, nur in den schon in Verwitterung begriffenen Zwickauer Kohlen (Nr. 8—13).

Der Stickstoff¹) mag theilweise noch aus der Bildungsperiode der Kohlen herrühren; zum grösseren Theile aber stammt er sicherlich aus der später hinzugetretenen Luft, und die meist sehr beträchtliche Menge von Stickstoff gegenüber einem sehr kleinen Sauerstoffgehalt erklärt sich ganz einfach aus der bekannten Eigenschaft der Steinkohle: Sauerstoff aufzunehmen und zur Oxydation zu verwenden.

Der aufgenommene Sauerstoff aber wird ganz vorwiegend zur Oxydation des sog. disponiblen Wasserstoffs verwandt, und nur wenig Kohlensäure gebildet, wie Richters bei seinen Untersuchungen über den Verwitterungsprozess der Steinkohlen (vergl. Kap. VII) nachgewiesen hat. Dass dem so ist, zeigt eben auch die Zusammensetzung der meisten von v. Meyer

<sup>1)</sup> Die Annahme, dass der Stickstoff, wenn auch nur zum kleinsten Theil, Produkt der Verwesung sei, findet keine Stütze in analogen Vorgängen, bei welchen das Auftreten von Stickstoff mit Sicherheit nachgewiesen wäre.

analysirten Gase, welche sehr viel weniger Kohlensäure enthalten, als sie enthalten müssten, wenn die dem Stickstoffgehalt entsprechende Sauerstoffmenge grossentheils zur Bildung von Kohlensäure verbraucht worden wäre.

Der ausnehmend hohe Kohlensäuregehalt der aus den Burgker Kohlen (No. 1, 2 und 3) gewonnenen Gase muss auf den hohen Schwefelkiesgehalt dieser Kohlen zurückgeführt werden, da schwefelkiesreiche Kohlen nach Richters besonders reichlich Sauerstoff absorbiren und bei der grösseren Energie der Oxydation auch mehr Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt werden wird.

Bei den Gasen der englischen Kohlen und denen der Saarbrücker Grube Gerhard lässt sich eine nahe Beziehung der eingeschlossenen Gasmenge zu deren Gehalt an Grubengas (CH<sub>4</sub>) erkennen, insofern als die gasreichsten Kohlen von Durham (Nr. 26, 27 und 28) das meiste Grubengas enthalten, und auch bei den im Gasgehalt wenig differirenden Kohlen von Newcastle und Newcastle-Durham einer Steigerung des Gasgehaltes auch ein Mehrgehalt an Grubengas entspricht. Ein Gleiches trifft auch bei den Gasen der Kohlen von Grube Gerhard (Nr. 16, 17 und 18 der Tab. IVa) zu.

Aus dem Umstand aber, dass bei Zwickauer und westfälischen Kohlen diese Regelmässigkeit nicht durchweg besteht, ist zu schliessen, dass Quantität und Qualität der eingeschlossenen Gase durch mannigfaltige Umstände — Druck, Temperatur, Gehalt an Schwefelkies u. a. lokale Verhältnisse — bedingt sind.

Im Allgemeinen stehen die Mengen von Kohlensäure und Grubengas zu einander schon bei frischen Kohlen in umgekehrtem Verhältniss, welcher sonst durchgängigen Regelmässigkeit gegenüber die Kohle von Newcastle (Nr. 22) allerdings einen Ausnahmsfall bietet. Die gegenseitige Ergänzung von Kohlensäure und Grubengas findet in der ungezwungenen Annahme Erklärung, dass Oxydation der Kohlensäure durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, und namentlich des Grubengases, entsteht.

Die durch Einwirkung des Wetterstromes verwitterten Kohlen zeigen durchweg einen geringeren Gasgehalt, als dieselben Kohlen von frischem Anbruch.

Diese Differenz ist am grössten bei den Zwickauer Kohlen (Nr. 4 u. 8, 5 u. 6, 7 u. 11).

Bei den westfälischen (Nr. 16 u. 16a bis 21 u. 21a) zeigt sich eine konstante Abnahme des Grubengases neben gleichzeitiger (wenn auch dem verschwundenen Grubengas nicht entsprechenden) Zunahme der Kohlensäure.

Der geognostischen Lage entsprechende Verschiedenheiten, wie solche zum mindesten nicht überrascht haben würden, zeigt die Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase nicht, und die Kohlen der jüngsten Flötze, wie z. B. der ausgesprochenen Gaskohlen der Zechen Zollverein und Konsolidation (Nr. 14 u. 15) enthalten nicht etwa die reichlichsten Gasmengen, ja Nr. 14 sogar gar keine Kohlenwasserstoffe!

Bedeutende qualitative Verschiedenheiten in der Zusammensetzung zeigen sogar die Gase der Kohlen derselben Flötze, wie aus den Analysen Nr. 4 (frische Zwickauer Schichtenkohle) und Nr. 8, 9, 10 (verwitterte desgl.), sowie der Zwickauer Lehekohle Nr. 7 (frisch) und Nr. 11, 12 und 13 (verwittert) zu ersehen.

Bei den frischen Kohlen ist Grubengas der allein vorhandene Kohlenwasserstoff, während in den Gasen der verwitterten Kohlen Grubengas zurücktritt (ja bei Nr. 13 sogar völlig verschwindet) und dafür Aethylwasserstoff ( $C_2H_8$ ) in grösserer Menge neben gleichzeitig vorhandenen höheren (durch Schwefelsäure absorbirbaren) Kohlenwasserstoffen auftritt. Von letzteren glaubt v. M., dass sie hauptsächlich aus Butylen ( $C_4H_8$ ) bestehen, welches auch im Petroleum enthalten ist.

Wenn die Bildung des letzteren, wie man annimmt, bei höherer Temperatur erfolgt ist, so muss die gleiche Annahme auch für  $C_2H_6$  und  $C_4H_8$  gemacht, und diese mithin als Produkte der trockenen Destillation, Grubengas dagegen als das Produkt des normalen Umsetzungsprozesses anzusehen sein.

Digitized by Google

Mehrere Versuche, welche v. Meyer mit Zwickauer Kohlen, welche mehrere Kohlenwasserstoffe enthalten, anstellte, und deren eingeschlossene Gase er bereits früher untersucht hatte, machen die Annahme wahrscheinlich, dass selbst durch tagelanges Erwärmen der Kohlen auf 45° keine Neubildung von Gasen stattfindet. Es scheint hierbei lediglich eine Verdrängung der vorhandenen Gase stattzufinden, so zwar, dass das leichtere Grubengas schneller durch Diffusion entweicht, als die schwereren Kohlenwasserstoffe. Die durch gelindes Erwärmen bewirkte Veränderung ist mithin die gleiche wie die durch längeres Liegen der Lehekohle (Nr. 11, 12 und 13 der Tab. IV) erfolgte.

Was zunächst die eingeschlossenen Gase der Saarkohlen anlangt, so trifft man bei denselben auf gleiche oder ähnliche Beziehungen der einzelnen Gase zu einander wie bei den früher aufgefundenen: Kohlensäure und Grubengas ergänzen sich auch hier annähernd, und bei den Gasen der Kohlen von Grube Gerhard (Nr. 16, 17 und 18) fällt die dem hohen Grubengasgehalt entsprechende bedeutende Gasmenge in gleicher Weise auf wie bei den Kohlen von Durham (s. Tabelle IV Nr. 26, 27 und 28), deren Gase auch im Uebrigen eine ganz ähnliche Zusammensetzung besitzen wie die der Kohlen von Grube Gerhard. v. Me yer hebt auch die Aehnlichkeit von beiderlei Kohlen hinsichtlich ihrer bedeutenden Härte, ihrer unregelmässigen Struktur und ihres gänzlich unverwitterten Ansehens hervor, woraus zu schliessen, dass die äussere Beschaffenheit von wesentlichster Bedeutung für die Menge der eingeschlossenen Gase ist.

Im Gegensatz zu den Kohlen von Grube Gerhard besitzen die der Grube Kronprinz und Geislautern, welche regelmässig geschichtet und mürbe sind, ein deutlich verwittertes Ansehen, welcher Beschaffenheit auch der rasch zunehmende Kohlensäuregehalt entspricht (s. Nr. 4 u. 5, 7 u. 8). Die bedeutende Zunahme von Kohlensäure von Nr. 7 u. 8 lässt auf eine sehr lebhafte Oxydation im Innern dieser Kohle schliessen.

Aethylwasserstoff ( $C_2H_6$ ) enthalten nur die Kohlen der Grube Kronprinz und Geislautern, nicht aber zugleich auch durch Schwefelsäure absorbirbare Kohlenwasserstoffe, wie die Zwickauer Kohlen.

Beziehungen zwischen Lagerungsverhältnissen und Gasgehalt der Kohlen sind bei denen von der Saar ebensowenig aufzufinden gewesen wie bei den übrigen, wohl aber, wie schon vorhin angedeutet, zwischen Struktur und Gasgehalt. Letzteres in dem Sinne, dass der Gasgehalt um so grösser gefunden wurde, je härter und dichter die Kohlen waren (Durham und Grube Gerhard).

Auch das "zu Tage Ausgehen" der Flötze ist nach v. Meyer's Untersuchungen ohne bemerkbaren Einfluss auf Qualität und Quantität der eingeschlossenen Gase, und stehen der Erfahrung, dass zu Tage ausgehende Flötze häufig frei von Schlagwettern sind, auch Beobachtungen entgegengesetzter Art gegenüber.

Es ist leicht zu verstehen, dass die Oxydation der Kohlen in den Gruben die Luft derselben verschlechtern muss, da dieser nicht nur Sauerstoff entzogen, sondern ihr auch noch irrespirable Gase dafür zugeführt werden.

Die eingangs dieses Kapitels citirten späteren Untersuchungen von F. W. Thomas haben wesentlich dieselben Resultate ergeben wie die v. Meyer'schen. Einige der von Thomas gewonnenen Resultate sind am Schlusse der Tab. IV a mitgetheilt. Auch hier fällt die gegenseitige Ergänzung von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> sehr in die Augen, sowie auch die grössere Menge eingeschlossener Gase in den dichteren Kohlen.

Sehr auffällig erscheint die enorme Menge  $B_4H_{10}$  und  $C_2H_6$  bei "Jet, Whitby", einer Cannelkohlenart. Thomas macht auf die Gegenwart des Kohlenoxyds im Braunkohlengas (vom "Lignite Bovey") aufmerksam, da dieses Gas in anderen Exhalationen nie nachgewiesen worden sei. (Die Kohlenoxydzahl 1,82 auf Nr. 12 der Tabelle IV ist mit einem Fragezeichen versehen, da das CO nicht direkt nachgewiesen ist.)

Der Entstehung der Steinkohlen gemäss ist von vorneherein anzunehmen, dass die von ihnen eingeschlossen gebliebenen Gase bisweilen unter bedeutender Spannung darin vorhanden sind, wie dies nicht nur aus dem Entweichen mit deutlich hörbarem Geräusch ("Krebsen" — "Chanson du grison") beim Abbau zu schliessen, sondern auch durch beim Anbohren fest anstehender Kohle beobachteten Druck bewiesen ist, den man bis zu 32 Atmosphären gehend bestimmt hat.

Man könnte sich dadurch zu der Annahme veranlasst sehen — zumal angesichts oft plötzlicher und massenhafter Gasausbrüche — es seien durch Druck flüssig oder gar fest gewordene Kohlenwasserstoffe vorhanden 1). Die im Hauptb. d. Pr. Schl.-Komm. 2) ausgesprochene Vermuthung, dass damit "das hin und wieder beobachtete Vorkommen öliger und verharzter Kohlenwasserstoffe im Steinkohlengebirge damit in Zusammenhang stehe", ist vielleicht richtig, bedarf aber noch der Bestätigung.

v. Meyer hat weder in den eingeschlossenen noch den exhalirten Gasen Wasserstoff nachgewiesen, ja auch die Richtigkeit der bis dahin nur in einem einzigen Falle gemachte Beobachtung Playfair's (1839), welcher in einem Bläsergas 3% H bestimmt hatte, angezweifelt. Dagegen hat Fouqué (von der franz. Wetter-Kommission) in einem Grubengas 2,24% und später Schondorff (von der preuss. Schl.-Komm.) in zahlreichen Fällen Wasserstoff in Grubengasen bestimmt nachgewiesen (s. Tab. IVa).

Bei der Aehnlichkeit der Zusammensetzung von eingeschlossenen und Bläsergasen (— bis auf den in jenen mehr hervortretenden Stickstoff —) ist zu vermuthen, dass bei Wiederaufnahme der Untersuchung eingeschlossener Gase das Vor-

<sup>1)</sup> Vergl. die Quellenangaben im Hauptber. d. Pr. Schl.-Komm. pag. 58.

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Bericht von Haton de la Goupillière; deutsche Uebersetzung von Hasslacher in der Zeitschr. f. B.-, H.- u. S.-W., Bd. XXIX, 1881, Heft 4.

handensein von Wasserstoff darin wohl ebenfalls festgestellt werden wird.

Die Methode der Austreibung der eingeschlossenen Gase mit heissem Wasser ist hin und wieder beanstandet worden - mehrfach freilich in einer die Mängel der Methode weit übertreibenden Weise. Vergl. den Sitzungsbericht des Aachener Bezirksvereins (vom 10. März 1883) in der Wochenschrift des Vereines deutscher Ingenieure S. 183 ff. - A. a. O. ist von A. Hofmann (S. 186) ein beachtenswerther Vorschlag gemacht worden. Nämlich die Anwendung einer dort abgebildeten und auch wirklich ausgeführten und zur Anwendung gekommenen Mühle. In einer später erfolgten Modifikation ist dieselbe derart konstruirt'), dass die Zerkleinerungsvorrichtung von unten nach oben arbeitet<sup>2</sup>). Der nicht von Kohle erfüllte Raum wird mit Quecksilber gefüllt. Die im unteren Theil der Mühle befindlichen Kohlen drängen sich beim Mahlen durch Auftrieb nach oben und die beim Zerkleinern entweichenden Gase sammeln sich unter dem Deckel des Apparates. Durch eine am untern Theil desselben befindliche Oeffnung kann Quecksilber eingelassen werden, durch dessen Einführung die Gase zum Aufsteigen gebracht und in den Endiometer übergeführt werden können.

<sup>1)</sup> Gütige Privat-Mittheilung des Herrn A. Hofmann.

<sup>2)</sup> Die Zerkleinerungsvorrichtung, welche der einer Kaffeemühle nachgebildet ist, befindet sich etwa in der Mitte des cylindrischen Hohlraumes, dessen untere Hälste zur Aufnahme der Kohle bestimmt ist.

### 5. Die von der Kohle exhalirten Gase.

(Hierzu Tabelle IVa.)

Auf Tab. IVa ist eine Anzahl von Analysen von exhalirten Gasen — "Bläsern" und "Schlagwettern" — (unter Beschränkung auf solche deutscher Herkunft) verzeichnet.

Einige Analysen von G. Bischof (aus dem J. 1840) mögen an dieser Stelle nur beiläufig erwähnt sein, da sie im Hinblick auf den damaligen Standpunkt der Gasanalyse grosses Vertrauen doch nicht für sich in Anspruch nehmen können. Bischof¹) bestimmte in drei Fällen:

83,08 resp. 91,36 und 79,10 leichtes Kohlenwasserstoffgas

1,48 ,, 6,32 ,, 16,11 schweres

14,94 ,, 2,32 ,, 4,79 ,,sonstige Gase"

Die Anwesenheit von  $C_2H_4$  (Aethylen, ölb. Gas), welches Bischof konstatirt haben will, muss um so mehr in Zweifel gezogen werden, als dieses Gas nachher nie wieder nachgewiesen werden konnte.

Keller<sup>2</sup>) (1854) fand, dass das in den Steinkohlengruben von Bexbach anhaltend ausströmende und zur Stollenbeleuchtung benützte Gas (wahrscheinlich bis auf geringe Mengen CO<sub>2</sub>, N und O) reines Grubengas (CH<sub>4</sub>, Methan) gewesen ist.

Auf der Tab. IVa sind nach einer Analyse Bunsen's zunächst die von v. Meyer aufgeführt; dann folgen die Analysen Schondorff's in der Reihenfolge, wie sie im "Hauptbericht, verzeichnet sind, ferner 2 von Poleck analysirte "schwere Wetter" und zum Schluss 2 Analysen von Grubenluft.

Dass unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten von Pflanzensubstanz bei niedriger Temperatur neben vorwiegend CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> auch schwere Kohlenwasserstoffe sich befinden können,

<sup>1)</sup> G. Bischof, Lehrbuch der phys. u. chem. Geologie, Bd. II, pag. 1752 der alten Auflage, Bd. I, pag. 645 u. 729 der neuen Auflage, wo auch zwei Analysen von Th. Graham verzeichnet sind.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Ph. 92, 47; J. f. pr. Chem. 54, 128.

ist ebenso bekannt, wie das Auftreten von freiem Wasserstoff unter den Spaltungsprodukten durch stabförmige Organismen vermittelter Gährungsvorgänge<sup>1</sup>). Keinesfalls ist die Erklärung des Auftretens von freiem Wasserstoff durch einen Akt der trockenen Destillation im vorliegenden Falle zulässig.

Ebensowenig ist das Auftreten von freiem Stickstoff und freiem Sauerstoff mit dem Zerfall von Pflanzen- (oder Thier-) Substanz in Verbindung zu bringen, sondern vielmehr lediglich auf atmosphärische Luft- bezw. Reste von deren Hauptbestandtheilen zurückzuführen. (S. auch oben Anm. auf Seite 79.)

Von schweren Kohlenwasserstoffen, deren v. Meyer wohl in den eingeschlossenen, aber nicht in einem Bläser, einer Grubenluft und einem schlagenden Wetter gefunden hat, wurde von Schondorff (und später Broockmann) auch in den exhalirten Gasen Aethan  $(C_2H_6)$  mit einiger Sicherheit nachgewiesen und demgemäss in mehreren Analysen aufgeführt. Auch das Vorhandensein von Propan  $(C_3H_8)$  und Butylen  $(C_4H_8)$  wurde von Vorgenannten nicht ausser Zweifel gelassen.

Nach Broockmann besitzen die Grubenwetter Schaumburger Wälderthon-Kohlengruben einen starken Geruch nach rohem Petroleum (Benzin); Broockmann schliesst aus den Verbrennungserscheinungen der Obernkirchner Wetter auf einen Gehalt derselben an Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)<sup>3</sup>).

Schondorff<sup>8</sup>) schliesst aus dem Verhalten einer Gasprobe (Bläser von der schlesischen Friedenshoffnungsgrube) gegen Quecksilber auf die Gegenwart des so leicht entzündlichen und gefährlichen Kohlenoxysulfids. In dem betreffenden Gase, welches 57,33% CH<sub>4</sub> und 0,32% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bestimmt wurde, war nämlich kein Wasserstoff enthalten, dessen An-



<sup>1)</sup> Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Bildung von Buttersäure aus der vorgängig aus Kohlehydrat gebildeten Milchsäure:

 $<sup>2</sup>C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + {}_2CO_2 + {}_4H$ Milchsäure Buttersäure.

<sup>2)</sup> Hauptber. etc. pag. 56.

<sup>3)</sup> Ebendas. pag. 57.

wesenheit in diesem Bläser ebenso wie in "scharf" schlagenden (sich sehr plötzlich entzündenden) Wettern in grosser Menge zu vermuthen gewesen wäre.

Poleck<sup>1</sup>) hat in den Gasen der niederschlesischen Glückhilfgrube auf spektroskopischem Wege Kohlenoxyd nachgewiesen, für dessen sekundäre Entstehung jedoch gewisse Anzeichen vorliegen.

### VI. KAPITEL.

### Die mineralischen (und Aschen-) Bestandtheile einschliesslich des Schwefels.

Die mineralischen Bestandtheile der Steinkohle setzen sich zusammen aus:

- dem verbliebenen Rest der Mineralbestandtheile der Mutterpflanzen,
- 2. dem mineralischen Detritus, welcher mit der kohlenbildenden Pflanzensubstanz gleichzeitig zum Absatz gelangt ist, und
- 3. späteren Infiltrationen, welche die Steinkohle nach ihrem Absatz und während oder nach ihrer Erhärtung erfahren hat.
- ad 1. Der experimentelle Beweis für die Anwesenheit der unter 1. zusammengefassten Bestandtheile ist qualitativ einfach aus dem Grunde nicht zu erbringen, weil dieselben qualitativ identisch sind mit den unter 2. fallenden. Es bedarf eines Beweises auch gar nicht, und wenn ausdrücklich gesagt ist "verbliebene Reste" (s. o.), so ist dies dahin zu verstehen, dass in dem unverbrennlichen Theil der Steinkohle diejenigen Stoffe ausserordentlich zurücktreten, welche den Hauptbestand-

<sup>1)</sup> Hauptber. etc. pag. 57.

theil der Asche der lebenden Pflanzen bilden — nämlich die Alkalien. Die Salze derselben sind bei der unter Wasser stattgehabten Bildung der Steinkohle ausgelaugt worden. Wenn sich gleichwohl geringe Mengen Alkalien in der Steinkohlenasche finden, so sind dieselben doch wohl als Silikat vorhanden und in dem vorwiegend aus Thonsilikat bestehenden unter 2. genannten Detritus enthalten.

Der Umstand — oder wenigstens die Annahme, dass Lycopodiaceen, von denen die lebenden Arten in der Asche konstant Thonerde, und zwar bis 27% enthalten, in hervorragendem Maasse zur Bildung der Steinkohlen beigetragen haben, stellt schon deshalb nicht ausser Frage, dass der allergrösste Theil der in der Steinkohlenasche enthaltenen Thonerde dem Gesteinsdetritus angehört, weil der Aschengehalt der Steinkohle im Durchschnitt viel zu hoch ist, um ihn von den Mutterpflanzen ableiten zu können.

Es ist unnöthig, einen Beweis für die Abstammung der Hauptmenge der Mineralbestandtheile aus Gesteinsdetritus in der gar nicht einmal sehr häufigen Thatsache sehen zu wollen, dass die Zusammensetzung der Kohlenasche der des Liegenden nahe kommt. Sehr viel häufiger ist gerade das Umgekehrte der Fall, d. h. also: die Zusammensetzung von Thon oder Schiefer des Liegenden ist eine ganz andere als die der darüber gelagerten Kohlen. Ferner auch weichen die Aschen nicht nur übereinander gelagerter Flötze, sondern auch die der einzelnen Packen derselben in ihrer Zusammensetzung sehr wesentlich von einander ab, wie die Analysen auf der Text-Tabelle pag. 98 zeigen.

Die Erklärung für die Verschiedenartigkeit der Mineralbestandtheile ergiebt sich daraus, dass die Absätze innerhalb langer und weitauseinanderliegender Zeiträume erfolgt sein müssen, und gerade deshalb recht verschieden zusammengesetzt gewesen sein können.

Mit "Infiltrationen" sind, wie schon oben ad 3 gesagt, erst nach erfolgtem Absatz und nach oder während der Erhärtung

der Kohle entstandene, z. Th. auch sekundäre Bildungen gemeint, als deren häufigste zu nennen sind: Kalk- und Bitterspath, Eisenkarbonat und Schwefelkies. (Anderweite seltenere werden am Schlusse des Kapitels als "begleitende Mineralien" aufgezählt.)

Kiese treten bekanntlich in den Kohlenflötzen nicht nur in feinen Lamellen, sondern auch in grösseren Konkretionen auf, und Eisenkarbonat bildet in England, Westfalen, im Banat und in Ungarn mit Thon, Erdkarbonaten und Kohlensubstanz gemischt, mächtige Flötze von Kohleneisenstein (Blackband).

Neben und mit diesem findet sich auch an manchen Orten (z. B. einigen Zechen Westfalens) Phosphorit. Derselbe ist mit den gleichen Bestandtheilen wie das Eisenkarbonat vermengtes Kalkphosphat (mit 12—30% Phosphorsäure) und ähnelt dem Kohleneisenstein meist so sehr, dass er erst nach dem Rösten durch seine dann hellgewordene Farbe kenntlich, und aus dem Rösthaufen ausgelesen wird.

Bemerkenswerth (und wie Verf. glaubt, nirgend ausdrücklich erwähnt) ist die Thatsache, dass Spathe und Kiese nur selten auf den Schichtflächen, dagegen meist auf den zur Schichtfläche senkrecht stehenden Ablösungen (vergl. "Augenkohle pag. 40) sich vorfinden. Dieses scheint auch obige Annahme zu stützen, dass die "Infiltrationen" nach Erhärtung der Kohle stattgefunden hat, mithin erst dann, als die bereits entstandenen, zur Schichtfläche senkrecht stehenden Spalten ein Eindringen kohlensaurer und vitriolischer Wasser gestatteten. Diese müssen auch eine grössere Konzentration besessen haben, als sie hätten besitzen können, so lange der Absatz der Kohle unter Wasser stattfand. Vor der Bildung der Ablösungen ist eine grosse Durchlässigkeit der Kohlenschichten nicht wohl anzunehmen.

Zu den Infiltrationen und daraus hervorgehenden sekundären Bildungen sind auch wohl (wenigstens z. Th.) zu rechnen:

- 1. Freie lösliche Kieselsäure, welche in manchen Aschen bis zu 12% vorhanden ist¹),
  - 2. Baryumsulfat,
- 3. die selten ganz fehlenden Chloride insbesondere Chlornatrium deren Anwesenheit sich übrigens aus der heute noch statthabenden Cirkulation der vielenorts auftretenden salzigen Grubenwasser erklärt. Diese sind theils dem Meerwasser sehr ähnlich zusammengesetzt, noch häufiger aber reicher an den Mutterlaugensalzen desselben und enthalten ausserdem zuweilen noch Umsetzungsprodukte derselben, wie Calcium, Strontium-Baryumchlorid, Natriumkarbonat u. a.

Es ist einleuchtend, dass in der Asche nicht alle und nicht dieselben Mineralbestandtheile enthalten sein können, wie sie in der Kohle präexistiren, da jene bei der Einäscherung

- 1. theilweise oder völlige Verflüchtigung erfahren (Chlornatrium, Hydratwasser der Thonsilikate u. s. w.),
- 2. partielle Zersetzung erleiden (wie Schwefelkies und die Karbonate),
- 3. zu neuen Verbindungen sich umsetzen können und werden. So werden sich Calcium und Magnesium der Karbonate in den seltensten Fällen als Oxyde und meist als Kieselsäureverbindungen (und auch wohl als Ferrate) in der Asche wiederfinden. Es ist dies durch die grau-weisse Farbe mancher ziemlich stark eisenhaltiger Aschen bewiesen, welche erst beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Wiederglühen tiefroth erscheinen<sup>2</sup>).

Eine Asche solcher Art fand Verfasser wie folgt zusammengesetzt:

Kieselsäure = 32,17Thonerde = 17,87Eisenoxyd = 17,42Kalk = 17,83

<sup>1) (</sup>Muck: Originalmittheilung.)

<sup>2)</sup> Vergl. Muck: Ueber Steinkohlenasche etc. pag. 11 u. 12.

Magnesia = 6,77

Schwefelsäure = 5,94 (bindet 4,018 Kalk)

Nicht bestimmte Bestandtheile = 2.00

In (kohlenfreier) Steinkohlenasche können folgende Verbindungen enthalten sein: (Vergl. die Texttabelle pag. 98.)

Freie (lösliche) Kieselsäure,

Eisenoxyd,

[Manganoxyd] (im westfälischen Steinkohlengebirge äusserst selten),

Kupferoxyd 1),

[Baryt] schwefelsaurer (?) (bis jetzt wohl nur in schlesischen Kohlenaschen nachgewiesen),

Thonerde

Eisenoxyde

Kalk

als Kieselsäureverbindungen,

Magnesia

Alkalien

[Schwefelsaures Eisenoxyd],

[Schwefelsaurer Baryt] (siehe 4),

Schwefelsaurer Kalk,

[Kohlensaurer Kalk],

[Kohlensaure Magnesia] (?),

[Phosphorsaures Eisenoxyd],

[Phosphorsaurer Kalk],

[Schwefelcalcium],

[Schwefeleisen],

Titansäure.

<sup>1)</sup> Kupferoxyd wurde wohl zuerst von Stolba (Kerpely: Fortschritte der Eisenhütten-Technik 1879/80) in Steinkohle und Coke nachgewiesen, der Kupfergehalt aber für die Roheisenerzeugung bedeutend überschätzt, wie B. Platz (Stahl und Eisen 1889, Nr. 4) dargethan hat. Platz fand in der Asche von 6 Monatssammelproben von Kohle und Coke 0,017 bis 0,046 — im Mittel 0,032 % Kupfer. Bei solcheu Gehalten an Kupfer (welches sich erwiesenermaassen im Roheisen wiederfindet) würde sich dessen Kupfergehalt nur um 0,0032 % erhöhen, wenn man den mittleren Aschengehalt zu 10% und den Cokesverbrauch zu 1000 kg pr. ton Roheisen annimmt. Höhere Kupfergehalte wie die

Die Röstung des in den Kohlen enthaltenen Schwefelkieses giebt wohl fast ausschliesslich Veranlassung zur Bildung der oben aufgeführten Sulfate, und aus diesen sind durch die reduzirende Wirkung der Kohle auch kleine Mengen von Sulfiden entstanden, deren Gegenwart beim Begiessen der Aschen mit Säuren durch schwache Schwefelwasserstoffentwickelung angezeigt wird. (Die Sulfide und andere in kleiner und kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile sind bei obiger Aufzählung eingeklammert.)

Wegen der Ausführung von Aschenanalysen kann hier nur auf die in zahlreichen Lehrbüchern enthaltenen, für Silikate gebräuchlichen Methoden verwiesen werden und wegen Phosphorbestimmung, welche in neuerer Zeit häufiger ausgeführt zu werden pflegt<sup>1</sup>), auf das in Post's chemisch-technische Analyse (Handbuch der analytischen Untersuchungen etc.)<sup>2</sup>), vom Verfasser dieses Buches beschriebene Verfahren.

Die Bestimmung der Asche — worunter hier nicht, wie bisweilen bei Heizversuchen die noch kohlehaltigen Verbrennungsreste (die sog. "praktische Asche"), sondern die völlig kohlefreie Asche verstanden sein soll — ist eine ausserordentlich oft auszuführende Operation, welche im Prinzip sehr einfach scheinend, dennoch gewisser Kautelen bedarf, um richtige Re-

oben angegebenen kommen nur sehr selten — und zwar bei ausnahmsweise hohen Schwefelkiesgehalten vor. Die blaue Flamme, welche beim Aufstreuen von Salz auf glühende Cokes oder Steinkohle erscheint, wurde von Smith (Chem. News 39, 141) der Salzsäure zugeschrieben. Sie erwies sich jedoch später nach G. Salet (Compt. rend. 110, 280—283) als von einem geringen Kupfergehalte herrührend, der spektroskopisch nachgewiesen wurde beim Einführen einer Stahlnadel in die Bunsenflamme, nachdem jene in den sauren Auszug der betr. Asche eingestellt war und mit Salzsäure ausgeglüht wurde. — Ueber Blei- und Zinkgehalt der Kohle vergl. die Anm. auf Seite 102.

Auf den meist nur Tausendstel bis wenige Hundertstel betragenden Phosphorgehalt der Kohlen (und Cokes) wird jetzt von den Hüttenwerken viel Werth gelegt.

<sup>2)</sup> pag. 21 der ersten, pag. 33/34 der zweiten Auflage. Siehe auch die Anmerkung auf pag. 98.

sultate geben und genügend rasch zu Ende geführt werden zu können.

Ersteres hat natürlich eine zuverlässig genommene Durchschnittsprobe zur nächsten Voraussetzung. (Vergl. Kapitel V [1] Anmerkung pag. 60).

Vollständigkeit der Einäscherung versteht sich zwar ebenfalls von selbst, doch ist diese nicht immer an dem Aussehen der Asche mit völliger Sicherheit zu erkennen. So können geringe Mengen unverbrannt gebliebener, von Asche eingehüllter Antheile nicht so leicht — etwa durch Rühren mit einer Nadel — aufgefunden werden. Sehr leicht aber gelingt dies nach dem Befeuchten, was besser mit Alkohol als mit Wasser geschieht, weil jener die Asche nicht nur besser benetzt, sondern auch durch Abbrennen sich sehr bequem wieder entfernen lässt.

In dem befeuchteten Rückstand lässt sich das Vorhandensein etwa vorhandener kohliger Partikel sowohl durch deren Farbe, wie durch ihr Obenaufschwimmen sehr bestimmt erkennen. Das Befeuchten mit Alkohol bietet auch den weiteren nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die vorher sehr locker liegende Asche sich nach dem Befeuchten an die Wandungen des Glühgefässes fester anlegt, wodurch die völlige Veraschung erheblich beschleunigt wird.

Bei Anwendung von Platingefässen ist deren eventuelles Berusstwerden beim Gebrauche von Gaslampen sehr zu berücksichtigen. Nach Abwischen des Russbeschlages ist eine Kontrollwägung des Gefässes unerlässlich, da sich von diesem mit dem Russ zugleich auch nicht unerhebliche Mengen disgregirten Platins wegwischen.

Mechanische Verluste können auch erwachsen aus der Eigenschaft fast aller Steinkohlen: selbst im fein gepulverten Zustand beim Erhitzen zu decrepitiren. Dem beugt man erstens vor durch feine Pulverung, zweitens aber durch sehr allmähliges Vorwärmen der im Platin- oder Porzellangefäss befindlichen Proben (1-3 grm) über der Lampe, auf allmählich zu erwärmender Eisenplatte oder in der langsam anzuheizenden Muffel.

Das langsame Anwärmen verhütet bei backenden Kohlen auch die Cokesbildung, welche, wenn einmal eingetreten oder nur begonnen, die Einäscherung sehr verzögert.

Der chemische Bestand der Asche kann auf das Resultat der Aschenbestimmung nur bei hohem Schwefelkiesgehalt von erheblichem Einfluss sein, insoferne als je nach längerer oder kürzerer Einäscherungsdauer, der angewandten Hitze und der Luftzuführung (oder auch dem Gehalt der Asche an Kalk) ungleich grosse Mengen Schwefel zur Verflüchtigung gelangen können.

Bezüglich näherer Details sei auf des Verf. Schrift "Ueber Steinkohlenasche etc." und dessen Abhandlung in der Zeitschrift für analytische Chemie 19, 132 verwiesen.

Der Schwefel kann in dreierlei Form in den Kohlen enthalten sein:

- 1. Als Schwefelkies und zwar wohl in den allermeisten Fällen in bei Weitem überwiegender Menge,
  - 2. als Sulfat (Gips),
- 3. in organischer, noch nicht näher ermittelter Verbindung, deren mannigmaliges Vorhandensein bei Abwesenheit von Sulfat (in der Kohle) schon aus einem für die Bindung des Schwefels nicht ausreichenden Eisengehalt geschlossen werden muss.

Das angeblich konstatirte Vorkommen von freiem Schwefel beruht sehr wahrscheinlich auf Irrthum.

Man pflegt in der Technik wohl von "schädlichem" Schwefel zu sprechen, worunter die durch Rösten entfernbare Menge, also die Differenz zwischen dem Gesammtschwefel und dem in der Asche verbleibenden verstanden sein soll.

Aus dem vorhin Bemerkten erhellt, dass die Bestimmung des sog. schädlichen Schwefels eine recht genaue nicht sein kann; doch ist sie immerhin von einigem komparativen Werth, da man im Falle der Wahl caeteris paribus sich nicht für die schwefelreichere Heizkohle entscheiden wird, deren an schwefe-

liger Säure reicheren Verbrennungsgase zerstörend auf die davon bestrichenen Metalltheile (Feuerplatten etc.) wirken.

Zur direkten Bestimmung des "schädlichen" Schwefels eignet sich A. Sauer's¹) Methode, nach welcher die im Platinschiff befindliche Substanz in ein Verbrennungsrohr eingeführt, und dort im Sauerstoffstrome verbrannt wird. Die Verbrennungsgase werden in bromhaltiger Salzsäure aufgefangen, und daraus die Schwefelsäure als BaSO4 gefällt, nachdem man das zum Ausspülen der Verbrennungsröhre verwendete Wasser zugefügt hat. Sauer leitet bei flüchtigen Substanzen den anfänglich gebildeten Destillationsprodukten Sauerstoff ent gegen und vollendet die Verbrennung in einem von hinten nach vorne geleiteten Sauerstoffstrom.

Der in der Asche zumeist als Schwefelsäure verbleibende "unschädliche" Schwefel kann für sich bestimmt werden.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten (z. Th. sehr unbequemen und ungenauen) Methoden zur Bestimmung des Gesammtschwefels verdient die etwas modifizirte?) Eschka'sche<sup>3</sup>) den Vorzug. 0,5-1 g der feingepulverten Kohle werden mit der anderthalbfachen Menge eines Gemisches von 2 Th. gut gebrannter Magnesia und 1 Th. Soda gemengt bis zur völligen Einäscherung im schief liegenden Platintiegel geglüht. (Wo nicht gut entschwefeltes Gas zur Verfügung steht, muss das Glühen über der Weingeistlampe geschehen. Die Magnesia-Sodamischung muss entweder schwefelsäurefrei sein, oder deren Schwefelsäuregehalt bestimmt und die entsprechende Korrektur angebracht werden.) Das erkaltete Gemisch wird mit heissem Wasser übergossen, Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt, bis zur Erschöpfung ausgekocht und das angesäuerte Filtrat nach Verjagung des Broms mit Baryumchlorid gefällt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1873, 32 u. 178.

<sup>2)</sup> Post: Chemisch-technische Analyse pag. 21 der ersten, pag. 32 der zweiten Auflage.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. anal. Chemie 13. 344.

In anderem Sinne "schädlicher" Schwefel könnte der beim blossen Erhitzen entweichende genannt werden. Es setzt sich dieser zusammen: aus etwa der Hälfte des im Schwefelkies enthaltenen und dem in organischer Verbindung vorhandenen.

Bei der Leucht gas bereitung findet sich der so verflüchtigte Schwefel im Rohgas als Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid, Rhodan, Schwefelkohlenstoff und geschwefelter Kohlenwasserstoff (wohl vorwiegend Thiophen, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) vor, deren Entfernung (der ersteren drei wenigstens) die mit Kalk, Rasenerz, Laming'scher Masse etc. beschickten Reiniger bezwecken. Sehr schwefelreiche (wenn auch im Uebrigen vorzügliche) Gaskohlen werden wegen der lästigen Nothwendigkeit, die Reiniger sehr oft neu zu beschicken, ungern verarbeitet.

Sehr in Betracht kommt der durch blosses Erhitzen entweichende Schwefel bei der Cokeserzeugung, wobei günstigsten Falles nur die Hälfte des als Schwefelkies in der Kohle enthaltenen Schwefels entfernt werden wird, wenn nicht "organischer" Schwefel (s. oben) in grösserer Menge zugegen ist. Der Coke wird (der praktischen Ausbeute entsprechend) natürlich mehr Schwefel enthalten als die Hälfte des in der Kohle enthaltenen. (Vom Schwefel in der Kohle und im Coke, seiner Bindung in letzterem und seiner Entfernung daraus wird im betr. Abschnitt des Anhanges ausführlicher die Rede sein).

Grössere Mengen von Schwefelkies, wenigstens in gröberen Konkretionen auftretende, greifen die Roststäbe durch Bildung von leicht schmelzbarem Einfachschwefeleisen an.

Schwefelkies ist häufig in so feiner Vertheilung in den Kohlen enthalten, dass seine Gegenwart (selbst in grösserer Menge) mit blossem Auge nicht direkt wahrgenommen werden kann. Es gelingt dies aber leicht beim Schütteln der feingepulverten Kohle mit Alkohol oder Aether, oder noch besser mit Aether und Wasser, wobei die Kiespartikelchen in der die Kohle gut benetzenden Flüssigkeit theils am Boden, theils an den Wandungen des Schüttelglases deutlich sichtbar werden.

7

Auf brennenden oder ausgebrannten Kohlenhalden finden sich neben Chloriden (und von diesen hauptsächlich Salmiak) mitunter die mannigfachsten schwefelhaltigen Röst- und Sublimationsprodukte, welche dem Kochsalz- und Kiesgehalt der Brandschiefer und Kohlen ihre Entstehung verdanken; so z. B. oktaedrischer Schwefel, Kalium- und Ammoniumalaun, Ammoniumsulfat, Eisensulfat u. s. w. —

Im Steinkohlenruss hat H. Reinsch neben Eisen, Mangan und Kupfer Spuren von Arsen und F. Mohr Brom und Jod nachgewiesen.

## Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenaschen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kieselsäure	27,365	10,639	6,676	4,656	46,790	38,150	39,140	32,170
Thonerde	22,552	15,224	14,127	7,651	30,240	34,090	19,530	17,870
Eisenoxyd	46,900	51,366	74,800	55,422	21,340	15,120	21,540	17,420
Kalk	2,686	12,298	3,121	21,372	1,700	12,310	10,680	17,830
Magnesia	0	6,702	0	9,823	Spur	1,210	3,500	6,970
Kali	0,300	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.
Natron	0,237	,,	,,	"	,,	,,	,,	,,
Schwefelsäure .	Spur	2,103	Spur	0,820	,,	,,	2,540	5,740
Phosphorsäure 1)	0,541	0,390	0,534	0,464	,,	"	n. best.	n. best.
•	100,583	98,722	99,258	100,208	100,070	100,880	96,930	98,000
	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
Kieselsäure	1,700	31,300	60,230	45,130	15,480	39,640	37,610	35,730
Thonerde	2,210	8,310	31,360	22,470	5,280	39,200	38,180	41,110
Eisenoxyd	60,790	54,470	6,360	25,830	74,020	11,840	14,780	11,150
Kalk	19,229	3,440	1,080	2,800	2,260	1,810	2,530	2,750
Magnesia	5,030	1,600	0,350	0,520	0,260	2,570	2,710	2,650
Kali	0,350	0,070	0,110	0,600	0,530	n. b.	n. b.	n. b.
Natron	0,080	0,290	ļ <u>—</u>	0,280		n. b.	n. b.	n. b.
Schwefelsäure .	10,710	0,520	0,240	2,370	2,170	Spur	0,290	4,450
Phosphorsäure .	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	3,010	2,000	0,990
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	98,080	98,100	98,830

<sup>1)</sup> Durch Multiplikation mit <sup>31</sup>/<sub>71</sub> erhält man die Zahlen für Phosphor (P) und den Phosphorgehalt (x) einer Kohle (oder eines Coke) nach der Gleichung: 100: P = n:x, worin n den Aschengehalt der Kohle oder des Coke bedeutet. Der Phosphorgehalt westfälischer Kohlen (und Cokes) schwankt zwischen mehreren Tausendsteln bis wenigen Hundertsteln Prozent.

	17.	18.	19.	20.	21.
Kieselsäure	24,180	53,000	40,000	53,600	<b>43,6</b> 80
Thonerde	20,820	35,000	44,780	36,690	39,640
Eisenoxyd	26,000	133,000	44,700	5,590	8,229
Kalk	9,380	3,940	12,000	2,860	5,760
Magnesia	9,740	2,200	Spur	1,080	3,000
Kali	n. b.	n. b.	n. b.	n.b.	n. b.
Natron	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Schwefelsäure .	8,370	4,890	2,220	0 (?)	0 (?)
Phosphorsäure .	0,210	0,880	0,750	0 (?)	0 (?)
	99,080	99,920	99,700	100,000	100,000

Nr. und	1—4 5—8:}	Aschen überein:	der ander	Durcl lieger fäli	nschn iden scher	ittskohl Flötzen Zechen	e von j zweier	e vier west-	Analysen aus dem berg- gewerkschaftlichen La- boratorium in Bochum.
Nr.								achen)	
Nr.	10:	n	n	n		_	er Revi hlesien)		Analysen v. Kremers.
Nr.	11-13:	77	77	n	Zwic	kauer F	Revier (	Sachs.) J	
Nr.	14-17:	"	von	Dow	ais (S	Süd-Wa	iles)	)	
Nr.	18:	<del>n</del>	Fou	r feet	, Ebl	wale			Aus Percy's Metallurgie
Nr.	19:	n	Roc	kvein,	Pon	typool			entnommen.
Nr.	20:	n	Ant	hracit	von	Amerik	a		enthommen.
Nr.	21:	,,		,	77	,		J	

Die Zusammensetzung der Asche von Steinkohlen (und Cokes) kann bei mancherlei Verwendungen derselben begreiflicherweise sehr in Betracht kommen. Es ist dies bei der blossen Verfeuerung schon der Fall, wo die Verschlackung auf dem Rost eine nicht unwichtige Rolle spielt. Die Aschenzusammensetzung ist bisweilen derart, dass ein auffälliges Schlacken von vorneherein zu erwarten, in anderen dagegen so gut wie ausgeschlossen ist.

Das erstere wird der Fall sein bei mittlerem oder niedrigerem Kieselsäuregehalt und grossen Mengen von Eisenoxyd und Kalk, während der fast immer niedrige Alkaligehalt nur ausnahmsweise in Betracht kommt.

Das letztere wird bei starkem Vorwiegen von Kieselsäure oder Eisenoxyd zutreffen — also in zwei sich gegenseitig ausschliessenden Fällen.

Man wird der Verschlackung durch angemessene Mischung (— gleichsam "Gattirung" —) in dem Falle vorbeugen können, dass man über mehrere Kohlen von qualitativ verschiedenem Aschengehalt verfügen kann.

Eine wichtige Rolle bei der Verschlackung spielt die Art der Verfeuerung. Eine Kohle von mittlerem Eisenoxydund mittlerem Kieselsäuregehalt wird bei anfänglich starker Kohlenaufgabe und ruhigem Feuer zuletzt starke Schlackenbildung geben, weil anfänglich viel Eisenoxyd zu Oxydul reduzirt wird, was bei gleich anfangs flottem Feuer bei dünner Kohlenschicht nicht eintreten wird. Erfahrungen aus der Praxis bestätigen dies durchaus. Auch beim Erhitzen von Aschenpröbchen im Platintiegel über dem Gebläse lässt sich die grössere oder geringere Neigung zum Schmelzen deutlich konstatiren.

Ausser den in diesem Kapitel aufgezählten und besprochenen Metallverbindungen resp. Mineralien 1) kommt noch eine Anzahl anderer, wenn auch zum geringeren Theil in der Kohle selbst, im Steinkohlengebirge vor. Dieselben finden hier Erwähnung, weil das (mitunter spurenweise) Vorkommen mancher Metalle in der Asche damit in ursächlichem Zusammenhang steht.

Gips kommt nicht in allen Kohlenrevieren vor, obgleich zur Bildung von Calciumsulfat die Bedingung — Zusammentreffen von vitriolischen Wassern mit Calciumkarbonat — wohl überall gegeben ist. Häufige Ausscheidung von Gips aber kann, obgleich Calciumsulfat ein ganz gewöhnlicher Bestandtheil der Grubenwasser ist, da nicht erfolgen, wo entweder stark soda- oder stark kochsalzhaltige Wasser cirkuliren. Im ersteren Falle bildet sich Calciumkarbonat und Natriumsulfat, im letzteren hält das Chlornatrium das Calciumsulfat gelöst.

<sup>1)</sup> Eisenkies (Pyrit und Markasit), Kalkspath, Bitterspath, Phosphorit, Kohleneisenstein.

Schwerspath kommt auf Verwerfungsklüften vor, und entsteht wie der Gips durch Einwirkung vitriolischer Wasser auf barythaltige Mineralien oder des in manchen salzigen Grubenwassern enthaltenen Chlorbarium. (Manche Wasser pflegen auch Chlorstrontium und Strontiumsulfat zu enthalten, und erzeugt darin sowohl Chlorbarium als Schwefelsäure einen Niederschlag [F. Kessler].)

Gleichen Ursprungs wie die vorigen Sulfate dürften noch einige andere, zuweilen aus den Kohlen effloreszirende sein, wie Glaubersalz, Bittersalz, Haarsalz, Kalialaun.

Was den Eisenvitriol selbst anlangt, welcher lediglich das Oxydationsprodukt von Eisenkiesen ist, und häufig in Grubenwasser gelöst, seltener dagegen als Ueberzug in alten Bauen angetroffen wird, so kann (oder wird) aus demselben wieder rückwärts Eisensulfid durch die reduzirende Wirkung organischer (Kohlen-) Substanz gebildet werden 1).

Ausser in Form von Kohleneisenstein (Blackband) kommt Eisenkarbonat im Kohlengebirge selten in kleinen ausgebildeten Krystallen in Klüften und Hohlräumen vor, bildet aber krystallinisch dort bisweilen bedeutendere Lager, z. B. an der Ruhr bei Blankenstein. Thoniger Sphärosiderit kommt (in Westfalen häufig im Sandstein der liegenden Flötze) in Form abgeplatteter Kugeln von konzentrisch schaliger Struktur vor. Den Kern solcher Kugeln bildet stets ein organischer Rest. Es weist dies auf die Entstehung des Ferrokarbonates aus Eisenoxyd hin, welches bei Gegenwart kohlensäurehaltiger Wasser durch organische Substanz Reduktion erfahren hat. Roth- und Brauneisenstein sind seltene Vorkommnisse im Kohlengebirge und wohl immer sehr junge sekundäre Bildungen aus Eisenkarbonat.

Von geschwefelten Erzen kommen Kupferkies, Bunt-

<sup>1)</sup> Ueber die Rolle, welche Schwefelkies bei der Verwitterung und Selbstentzündung der Kohle spielt, vergl. das folgende Kapitel (VII).



kupfererz, Bleiglanz und Zinkblende<sup>1</sup>), namentlich letztere beiden in Klüften aller Etagen vor (vorzüglich schön auf Kluftund Schichtflächen in dem Blackbandflötze der westfälischen Zeche Friederika). In der Kohle selbst finden sich Bleiglanz und Blende, äusserst dünne zur Schichtfläche senkrecht stehende Lamellen bildend.

(Ausführlichere Mittheilungen über Erzvorkommen in der Steinkohlenformation (bezw. damit in Zusammenhang stehender im Muschelkalk) speziell in Oberschlesien, sind gemacht von: B. Kosmann: Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1883, S. 277 ff. u. 302 ff. F. Römer: Jahresb. d. Schles. Ges. für vaterl. Kultur 1884, S. 225.)

Von thonerdehaltigen Mineralien sind zu nennen:

Pholerit (Kaolinit, Nakrit), wesentlich wasserhaltiges Aluminiumsilikat. Ziemlich sparsam, aber ziemlich verbreitet als Ausfüllungsmasse dünner Spalten in der Kohle selbst vorkommend. Wurde in mehreren Millimeter dicken Schichten

<sup>1)</sup> Bleioxyd und Zinkoxyd (namentlich letzteres) sind aus naheliegenden Gründen nicht in der Asche der Kohlen nachzuweisen, doch macht sich deren Anwesenheit leicht in folgender Weise bemerkbar: Oberhalb der Cokesofenthüren, ja auch auf Cokesstücken, bemerkt man oftmals weisse bis gelbe Beschläge, wie sie jeder Löthrohrbläser kennt. — Platz beschreibt (Stahl u. Eisen 1889, pag. 755/56) folgende zwei Arten von Flugstaub, die sich aus Cokesofengasen, namentlich an den damit geheizten Kesseln abgesetzt hatten und folgende Zusammensetzung besassen:

Weiss	
63,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> SO <sub>4</sub> Zn	58,43 % ZnO
11,23 " SO <sub>4</sub> Pb	4,24 " SO <sub>4</sub> Pb
4,82 , SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	1,12 " CaO
$12,22$ " $(SO_4)_3 Fe_2$	0,75 " MgO
1,62 " Unlösl.	$8,40$ , $Al_2O_3$
Rückstand	5,49 , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	17,78 "SiO <sub>2</sub>
98,44 %	96,21 %

In den beiden Flugstauben fanden sich somit neben mitgerissenen nichtflüchtigen Aschenbestandtheilen namentlich flüchtige konzentrirt vor. Näheres darüber s. a. a. O.

bei Lüttich aufgefunden, beschrieben und untersucht durch L. L. de Koninck jr.<sup>1</sup>)

Carolathin, ein bituminöser Allophan (bei Zabrze in Schlesien aufgefunden).

Als weiche käseartige Masse wurde vor mehreren Jahren auf der westfälischen Zeche Courl ein Thonerde-Mineral angetroffen, dessen Zusammensetzung sehr genau der Formel:

$$\underbrace{\frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, 9\text{H}_2\text{O})}{\text{Aluminit}} + \underbrace{\frac{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_26\text{H}_2\text{O}}{\text{Allophan}} + \underbrace{7(\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})}_{\text{Hydrargillit}}}_{\text{Hydrargillit}}$$

entspricht und merkwürdigerweise völlig eisenfrei ist. (Muck: Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen i. Pr. St. Bd. 28.)

Quarz findet sich auf Verwerfungsklüften und in Drusenräumen des Nebengesteins bisweilen in trefflich ausgebildeten Krystallen. Als Imprägnationsmasse tritt Kieselsäure (auch amorphe) nicht selten in ähnlicher Weise auf wie die Karbonate.

Als seltenere und nachweislich oft anderen Schichten entstammende Mineralvorkommen sind zu erwähnen:

Malachit (in der Nähe des Rothliegenden, z. B. bei Zwickau).

Millerit (Nickelkies, Haarkies) — Wales, Saar- und Ruhr-Revier.

Zinnober (bayer. Pfalz).

Chlornatrium in fester Form ist im Kohlengebirge nur noch selten aufgefunden worden (in Westfalen nur ein einziges Mal auf der Zeche Hannibal).

Das Vorkommen von Kochsalz in fester Form ist lediglich wegen seiner Seltenheit bemerkenswerth, da doch salzige Grubenwasser und mitunter sehr konzentrirte, massenhaft vorhanden sind.

Die früher einmal aufgestellte Ansicht, dass das Kochsalz (und die anderen Chloride der Grubenwasser) aus den über-



<sup>1)</sup> Bulletins de l'Academie royale de Belgique. 2<sup>me</sup> série, tome XLIV, Nr. 12; 1877.

lagernden Kreidemergelschichten ausgelaugt worden sei, findet heute kaum wohl noch Vertreter. Es würden sich namentlich der Erklärung der bisweilen bedeutenden Konzentration von Chloriden in den Wassern gegenüber dem äusserst geringen Salzgehalte des Mergels bedenkliche Schwierigkeiten entgegenstellen.

Wenn auch im Steinkohlengebirge Salzlager nicht angetroffen worden sind, so hat es doch nichts Ungereimtes, in weitentfernten solchen die Quelle des Salzgehaltes der Grubenwasser zu suchen.

## VII. KAPITEL.

Die Veränderungen, welche die Steinkohle bei gelindem Erhitzen und bei gewöhnlicher Temperatur erleidet. — Verwitterung und Selbstentzündung.

"Die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern "an der Luft erleiden, sind mehrfach Gegenstand technisch"chemischer Untersuchungen gewesen. Diese sind, was Inhalt
"und Methode betrifft, dadurch charakterisirt, dass sie die chemi"schen Vorgänge, welche jene Veränderungen hervorbringen,
"mehr oder weniger unberücksichtigt liessen, vielmehr theils
"auf chemisch-analytischem Wege die substanziellen Veränder"ungen der Kohle selbst, theils auf praktisch-empirischem
"Wege deren Einfluss auf die wichtigsten technischen Eigen"schaften als Heizkraft, Gas- und Cokeswerth etc. zu ermitteln
"suchten."

Mit diesen Worten leitet Richters eine seiner denkwürdigen Abhandlungen<sup>1</sup>) über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand ein.

<sup>1)</sup> Dingler pol. J. 195 pag. 315, anschliessend an die früheren Mittheilungen in Bd. 193 u. 190 desselben Journals.

Durch frühere Kohlenuntersucher (Fleck — "Die Steinkohlen Deutschlands etc. Bd. II. p. 221 ff. und Grundmann — Zeitschr. f. B. ff. u. Sal. Bd. X u. f.) war lediglich konstatirt worden, dass längere Zeit gelagerte Kohlen reicher an Sauerstoff und ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff sind, ohne dass dabei klar gestellt oder auch nur klar zu stellen versucht worden wäre, ob die Zu- oder Abnahme der genannten Elemente eine relative oder absolute gewesen ist.

Grundmann schloss aus den verschiedenen Aschengehalten der Steinkohlen vor und nach der Verwitterung auf ganz exorbitante Substanzverluste, welche während des Lagerns sich ergeben sollten.

Reder¹ stellte dem die Resultate eigener, an Kohlen verschiedenster Reviere gemachten Beobachtungen entgegen, wonach die Kohlen während einjähriger Lagerdauer wohl eine Einbusse an Brennwerth aber keine bemerkenswerthe an Gewicht erleiden.

Auf den eigentlichen chemischen Vorgang bei dem sog. Verwitterungsprozess nehmen vorstehende sich widersprechende Angaben ebensowenig Bezug wie die von Thompson<sup>2</sup>), welcher es für möglich hält, dass Steinkohle bei feuchtem Lagern allgemach beinahe die Hälfte ihrer Heizkraft einbüssen könne, dabei aber annimmt, "dass die Heizwerthsverminderung während 6 Monaten an freier Luft lagernder Kohle durchschnittlich im Verhältniss von 13:12 erfolge." Diese Veränderungen, welche nach Thompson bei manchen Kohlen äusserst langsam, bei anderen aber sehr rasch eintreten, bezeichnet derselbe als "Nass"- und resp. "Trockenfäule".

Als sicher anzunehmen ist, dass die beim Lagern wirklich stattgehabten Gewichtsverluste zu allermeist ungeheuer überschätzt worden sind und die betreffenden Angaben wenigstens dann immer auf falschen Beobachtungen beruht haben, wo

<sup>1)</sup> Ztschr. d. Ver. deutscher Eisenbahnverwaltungen 1866.

<sup>2)</sup> London Journal of arts, Juni 1865; im Auszug Dingler p. J. 178, 161.

nicht gerade eine starke Erhitzung stattgehabt hat, welche allerdings grosse Verluste bedingen kann.

Richters, dessen oben citirte Untersuchungen für alle Zeiten von grundlegender Bedeutung für die Kohlenchemie bleiben werden, betrat den allein richtigen Weg, um der controversen "Verwitterungsfrage" näher zu treten. Er that dies, indem er, jedweder vorgreiflichen Spekulation über "molekulare Umlagerung" und dergl. sich enthaltend, von einer positiven Thatsache ausging, den derselben zu Grunde liegenden Vorgang experimentell prüfte, und mit Geschick und Glück generalisirend zu einer Erklärung gelangte, welche eine befriedigende genannt werden muss, wie immer auch die Constitution der Steinkohle gedacht werden mag. - Die gemeinte Thatsache aber war die, dass die exsiccatortrockene gepulverte Steinkohle auf 180 - 2000 erhitzt sehr bald eine Gewichtszunahme erleidet, welche nach einer gewissen Zeit (bei den ersten Versuchen nach ca. 20 Stunden) ihr Maximum erreicht, wonach durch weiteres Erhitzen eine anfangs ganz geringe Gewicht sabnahme eintritt, dann aber Gewicht und Zusammensetzung der Kohle konstant bleibt. Die Kohle hat nach erfolgter Gewichtszunahme zwar ihr äusseres Ansehen bewahrt, aber bedeutende Veränderungen erlitten hinsichtlich:

- 1. des specifischen Gewichtes, welches sich erheblich erhöht hat,
  - 2. des Verhaltens beim Vercoken,
- 3. der Hygroskopicität, welche bedeutend gesteigert ist. Z. B. von 1,3 resp.  $1,8^{\,0}/_{0}$  auf 3,3 und  $4,8^{\,0}/_{0}$ .

Aus der nachstehenden Tabelle sind die unter 1. und 2. genannten Eigenschaften ersichtlich.

Kohle	Chemische Zu- sammensetzung der getrockneten Kohle  Chemische Zu- sammensetzung der erhitzten Kohle				Zusammensetz.  Je of John January Janu			des dewicht dewicht dewicht de Kohle.							
- X	C.	н.	O u. N.	Asche.	C.	H.	O u. N.	Asche.	Beim Glüh erhitzten verbleibe Rücksta	c.	н.	O u.N.	Asche.	Spec. der geti Ko	Spec. Gerhitzt
b c d e	84,69 84,03 86,99 81,52 82,12 79,59	3,57 4,26 4,34 4,64	7,10 4,97 10,44 10,88	5,30 3,78 3,70 2,36	78,14 77,98 72,66 74,32	2,72 2,55 2,39 2,82	13,62 14,28 21,93 20,75	5,52 5,19 3,02 2,11	77,5 78,1 67,54 68,52	88,04 90,67 89,10 91,77	1,23 1,15 0,65 0,83	3,60 3,64 5,72 4,40	7,13 4,54 4,53 3,00	1,319 1,280 1,288 1,275	1,479 1,469 1,453
D	Die Kohlen a, b, c nehmen nach 12stündigem														
D			nzu end,				 nac		 Ostünd		•	<b>24</b> , 4	l,45	u. 4,	07º/o
	Erhi	tzer	ızu	um	•		•		 n weit		. 4,6	32, £	3,92	u. 3,	$24^{ m o}/_{ m o}$
	5stü A	ndig uch	gem die	Erh be	itzer estba	ı a cke	b un ndste	n e K	 Cohle worde	· ist	. 0,0				

Beim raschen Erhitzen der durch vorheriges gelindes Erhitzen veränderten Kohle entweichen unter stürmischem Aufbrausen zu Anfang stark sauer und erst später alkalisch reagirende Gase, welche mit nicht leuchtender und nicht russender Flamme brennen und glühende Kohlenpartikel mitfortreissen; Theerbildung findet dabei nicht statt.

Wenn man Kohle, welche durch schwaches Erhitzen in der angegebenen Weise verändert ist, in einem bedeckten Platintiegel bis zum Authören jeder wahrnehmbaren Gasentwickelung glüht, und dann mit dem Glühen weiter fortfährt, so hat dieses, wenn es nicht zu lange fortgesetzt wird, nur eine sehr geringe Gewichtsabnahme zur Folge. Der dann verbleibende Rückstand ist in der vorigen Tabelle mit "Glührückstand" bezeichnet. Der Sauerstoffgehalt desselben nimmt mit dem der schwach erhitzten Kohle konstant zu, und

<sup>1)</sup> Von diesem Verhalten macht man, wie im Kap. VI angegeben, beim Einäschern zweckmässig Gebrauch.

letztere enthält bedeutend weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, hingegen aber erheblich mehr Sauerstoff (+N?) wie die unveränderte (exsiccatortrockene) Kohle. Der vorhin erwähnte geringe Gewichtsverlust, welcher sich beim weiteren Erhitzen des "Glührückstandes" ergiebt, ist wegen dessen hohen Gehaltes an Sauerstoff und Wasserstoff eine auffallend erscheinende Thatsache<sup>1</sup>).

Zur Entscheidung der Frage, ob aus der Kohle Kohlenstoff und Wasserstoff als Kohlenwasserstoff oder als Sauerstoffverbindung austreten, und ferner, ob der aufgenommene Sauerstoff bloss durch Flächenanziehung verdichtet oder chemisch gebunden wird, leitete Richters über gewogene Mengen Kohle, welche im U-rohr 10 Stunden bei 190° erhitzt wurden, trockene und kohlensäurefreie Luft, und die austretenden Gase durch gewogene Chlorcalcium- und Natronkalkrohre. Die ermittelte Gewichtsabnahme der Kohle und Gewichtszunahme der Absorptionsrohre bewiesen, dass der entwichene Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrannt worden waren.

Für die chemische Bindung des von der Kohle aufgenommenen und zurückgehaltenen Sauerstoffs sprechen das Verhalten der erhitzten Kohle beim "Vercoken", die starksaure Reaktion der dabei entweichenden Gase und die bedeutende Zunahme des specifischen Gewichts. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs aber beträgt sehr viel mehr als die in den entweichenden Kohlensäure- und Wassermengen enthaltene. Die Gewichtskonstanz, welche sich beim 48stündigen Verweilen "oxydirter" Kohle im luftverdünnten Raum (auf 22 Millim.) ergab, giebt einen weiteren Beweis dafür ab, dass die Sauerstoffaufnahme auf einer wirklichen chemischen Bindung beruht. Im Verlauf weiterer Versuche stellte sich die Sauer-

<sup>1)</sup> Diese Thatsache aber verliert an Auffälligkeit, wenn man sich erinnert, dass auch Coke, wenn noch stark geglüht, erhebliche Mengen Wasserstoff und Sauerstoff hartnäckig zurückhalten. Der bezüglichen Versuche von John Parry wird im Anhang gedacht werden.

stoffaufnahme sowohl nach Quantität als wie nach Zeitdauer als eine im umgekehrten Verhältniss zum ursprünglichen Sauerstoffgehalt der Kohle stehende heraus.

Varrentrapp's Versuche 1), welche dieser im Jahre 1865 mit frisch geförderter (sehr aschenarmer) Gaskohle der westfälischen Zechen "Zollverein" und "Holland" anstellte, haben ergeben, dass sich bei allen Temperaturen über 0°—180° bei Einwirkung von Luft Kohlensäure bildet und von 140° ab zugleich auch etwas Essigsäure; Kohlenwasserstoffbildung war nicht nachzuweisen.

Varrentrapp's Versuche zeigten ferner<sup>2</sup>), dass die Kohlensäure-Bildung mit der Temperaturerhöhung zunimmt und bei rascher Kohlensäurebildung die Temperatur der Kohle sich steigert.

Richters wies durch eine Reihe von Versuchen, welche theils in einfachen graduirten Röhren, theils im Dietrich'schen gasvolumetrischen Apparat angestellt wurden, nach, dass Steinkohle (Waldenburger) bei gewöhnlicher Temperatur aus trockener wie aus feuchter (bei verschiedenen Temperaturen mit Feuchtigkeit gesättigter) Luft Sauerstoff absorbirt.

Aus Luft, welche für 10° mit Feuchtigkeit gesättigt war, absorbirten 50 g lufttrockene Kohle während 7 Tagen (zwischen 12,5 und 21,5°) 16 ccm Sauerstoff.

Aus getrockneter Luft absorbirten 20 g exsiccator-trockene Kohle (zwischen 16 und 21°) während 11 Tagen 6,6 ccm Sauerstoff.

Aus Luft, welche während der ganzen Versuchsdauer (und zwischen 17 und 20,5°) mit Feuchtigkeit gesättigt war, absorbirten 20 g Kohle während 10 Tagen 7,22 ccm Sauerstoff.

Die am Schlusse der Versuche gemachten Absorptionsproben ergeben, dass das absorbirte Gas nur Sauerstoff gewesen, eine Kohlensäureausscheidung aber nicht erfolgt war.

<sup>1)</sup> Dingler pol. Journ. 178, pag. 379.

<sup>2)</sup> Ibid. 193, pag. 52 ff.

Dem etwaigen Einwand<sup>1</sup>), dass der in der Kohle enthaltene Schwefelkies an der Absorption mit Antheil nehme, ist durch die (früher schon erwähnten) Versuche Richters' begegnet. (Siehe Kapitel V.)

Die nicht ferne liegende Vermuthung, dass oxydirende Agentien ganz in der gleichen Art verändernd auf die Kohle wirken würden, wie der atmosphärische Sauerstoff sind durch die auf nachstehender Tabelle verzeichneten Versuchsresultate bestätigt, welche ausnahmslos eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes nach der Behandlung mit oxydirenden Verbindungen zeigen.

	1	2	3	4	5	6	1	7	8	9
С	84,76	84,85	85,02	84,16	84,31	84,45	83	,96	84,29	81,23
H	5,39	5,29	5,38	5,28	5,20	5,25	5	,33	5,33	4,89
0	9,85	9,86	9,60	10,56	10,49	10,30	10	,71	10,38	13,88(+
Asche	7,33	7,62	6,13	6,90	6,26	6,49		,49	6,72	6,78
			—1,30% o	9,000	$ -0,20^{\circ} $	/o 0,40°	P/o +0	,50º/o	-1,60°/c	$+3,19^{\circ}$ o
	'	, ,	,		'	•	,	,		
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
· C	84,15	82,7	83,82	84,17	83,56	82,03	83,11	83,13	82,90	79,96
H	4,85	4,6	9   4,95	5,02	4,89	4,72	5,23	5,32	5,09	4,66
0	11,00	12,5	3 11,23	10,81	11,55	13,25	11,66	11,55	12,01	15,38(+
Asche	3,08	3,0	0 3,71	4,96		3,44	3,37	2,40		2,00
		+0,9	0º/o		-0,10°/o	+1,240/0			+0,45%	0 +3,440 0

Die sämmtlichen Kohlen stammen aus Gruben des Waldenburger Reviers:

- 1. und 2. Kohle vom 6. Flötz des Erbstollens;
- 3. dieselbe, 2 Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure digerirt;
- dieselbe, 8 Tage lang mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dem <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Aeq. Kali zugefügt worden war, behandelt;
- 5. dieselbe, 3 Tage lang mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd behandelt;

<sup>1)</sup> welchen auch Varrentrapp loc. cit. bezüglich der stattfindenden Temperaturerhöhung in Betracht gezogen hat.

- 6. dieselbe, 14 Tage lang mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt;
- dieselbe, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dem einige Tropfen Kalilauge zugefügt worden, digerirt;
- 8. dieselbe, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt;
- 9. dieselbe, 2 Tage lang mit einer verdünnten Salpetersäure (14°/0 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bei gelinder Wärme behandelt. Die Kohle wurde nach der Behandlung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron sechsmal ausgekocht, bis das anfangs braune Filtrat nur noch hellgelb gefärbt erschien. Die unveränderte Kohle gab 69°/0 sehr stark gebackene, die mit Salpetersäure behandelte Kohle 71°/0 kaum gesinterte Coks;
- 10. Kohle vom Besteflötz des Wrangelschachtes Niederbank;
- 11. dieselbe Kohle wie Nr. 7 behandelt;
- 12. dieselbe Kohle, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei Abschluss der Luft behandelt;
- 13. Kohle vom Besteflötz des Wrangelschachtes Oberbank;
- 14. dieselbe Kohle mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur behandelt;
- 15. dieselbe, mit einer Lösung von Eisenchlorid im Dampfbade 2 Tage lang digerirt;
- 16. und 17. Kohle vom Karlflötz des Theresienschachtes;
- 18. dieselbe mit Eisenchlorid wie Nr. 15 behandelt;
- 19. dieselbe mit Salpetersäure wie Nr. 9 behandelt. Die unveränderte Kohle gab 68% stark gesinterte, die mit Salpetersäure behandelte eben so viele lose und pulverige Coks.

Da Eisensalze als die einzigen Sauerstoffübertrager zu denken sind, welche bei der natürlichen Oxydation in Frage kommen können, so wurden ausser Salpetersäure nur solche zu den Versuchen verwendet und zeigte sich deren oxydirende Einwirkung quantitativ sehr verschieden. Der Versuch mit Schwefelsäure wurde ausgeführt, um zu zeigen, dass durch Einwirkung dieser Säure keine Veränderung der Kohlensubstanz erfolgt. Mit Schwefelsäure nämlich wurden die Kohlen nach stattgehabter Einwirkung der Eisensalze behandelt, um dabei etwa ausgeschiedenes Eisenoxyd zu entfernen.

Horizontalreihe 4 der Tabelle enthält den Aschengehalt der bei 100° getrockneten Kohlen und Horizontalreihe 5 die Zu- oder Abnahme nach Behandlung mit den betr. Reagentien; Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt ist für die aschenfreie Substanz angegeben.

In der bis zur Gewichtskonstanz, d. h. bis zum Maximum der Sauerstoffaufnahme erhitzten Kohle stehen Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie im Wasser — die Kohle enthält also dann keinen "disponiblen" Wasserstoff mehr. Mit dem Verschwinden des letzteren hört auch die Sauerstoffaufnahme auf, und findet mithin auch keine weitere Oxydation von Kohlenstoff mehr statt. Kohlenstoff muss also ebenso wie der Wasserstoff in verschiedener Bindung in der Steinkohle vorhanden sein.

Holz, welches beinahe keinen disponiblen Wasserstoff enthält, verwandelt den dargebotenen Sauerstoff allmählich ganz in Kohlensäure, nimmt aber keinen Sauerstoff auf. Braunkohle hingegen absorbirt Sauerstoff ohne äquivalente Kohlensäurebildung, aber weniger als die an disponiblem Wasserstoff reichere Steinkohle, welche sehr viel mehr Sauerstoff aufnimmt, als der gebildeten Kohlensäure entspricht.

Die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen, wobei dieser theils zur Oxydation des disponiblen Wasserstoffes und eines Antheils Kohlenstoff (5—6%) der Gesammtmenge) verwandt wird, theils direkt in die Zusammensetzung der Kohle eintritt — besitzt die Steinkohle nicht nur bei höherer Temperatur (190%). Ganz derselbe Prozess vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temperatur und erreicht sein Ende (oder thut dies doch nahezu), sobald der disponible Wasserstoff und der leichter oxydable Kohlenstoffantheil verschwunden ist.

Obgleich weder a priori, noch auch dem Ergebnisse der angestellten Versuche zufolge anzunehmen ist, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Sauerstoffaufnahme lediglich ein physikalischer Prozess ist, so lässt sich doch nachweisen, dass die Flächenanziehung der Kohle wenigstens in den ersten Stadien der Absorption dabei eine Rolle spielt und der chemischen Bindung des Sauerstoffes eine Verdichtung desselben Dass die Struktur der Kohle in keiner bestimmten Beziehung zu der Hygroskopicität steht, ist bereits im Kapitel V bemerkt worden. Die Hygroskopicität aber kann wenigstens im Allgemeinen als Maass der Flächenanziehung angesehen werden, und wenn die Sauerstoffaufnahme, welche frisch geförderte Kohlen erfahren, auch nicht genau proportional der Hygroskopicität ist, so ist doch nach Richters Untersuchungen die Sauerstoffaufnahme jederzeit eine mit der Hygroskopicität wachsende.

Die Sauerstoffabsorption frisch geförderter Kohlen verlangsamt sich mit der Zeit mehr und mehr. Um zu ergründen, ob und in wieweit Verdichtung der gebildeten Kohlensäure damit in ursächlicher Zusammensetzung steht, hat Richters Versuche angestellt, welche beweisen, dass bis zur Sättigung gesteigerte Aufnahme von Kohlensäure die Sauerstoffaufnahme zwar temporär verlangsamen, aber nicht der Grund des schliesslichen Aufhörens der Sauerstoffabsorption sein kann.

Lässt man frische Kohle Kohlensäure absorbiren und bringt so behandelte Kohle in eine mit Luft gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Röhre, so findet Absorption von Sauerstoff unter gleichzeitigem Austritt von Kohlensäure statt. Die Kohlensäureausscheidung und gleichzeitige Sauerstoffaufnahme wird (wie zu erwarten) gesteigert durch Einführung einer Kohlensäure absorbirenden Substanz (Kalikugel oder Aetznatron) in das Absorptionsrohr.

Die mit Kohlensäure gesättigte Kohle erlangt ihre alte Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff wieder durch Verweilen

Digitized by Google

im luftverdünnten Raum (wobei die Kohlensäure zum grossen Theil entweicht) und durch Kochen mit Wasser.

Ganz anders aber verhält sich Kohle, welche durch längeres Lagern ihre Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff eingebüsst hat Dieselbe wird durch Verweilen im luftverdünnten Raume nur in geringem Grade und etwas mehr durch Auskochen mit Wasser erhöht, in keinem Falle aber wieder so lebhaft wie bei frischer, mit Kohlensäure gesättigter Kohle.

Die den Oxydationsprozess beschleunigende Wirkung der Wärme macht sich bei niedriger Temperatur ganz in der gleichen Weise geltend wie bei höherer (über 100° liegender) und findet in jedem Falle Zunahme von Sauerstoff und Abnahme von Wasserstoff und Kohlenstoff statt; desgleichen auch natürlich Verminderung der Backfähigkeit und selbstverständlich auch des Brennwerthes. Die betreffenden Daten sind auf nachstehender Tabelle enthalten, wo 1, 2 und 3 die nicht erhitzten, 1¹, 2¹, 3¹, aber dieselben während 14 Tagen auf 70 — 80° erwärmten Kohlen bedeuten.

1

Aschenhaltige — aschenfreie Substanz.

78,17 %	82,90 º/o C.
4,95 "	5,25 " H.
11,18 "	11,85 " $O + N$ .
5,70 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 45,48 disponibler und 17,85 gebundener = 63,33 Wasserstoff.

Heizeffekt der aschenfreien Substanz = 7932 Kalorien pro Pfund.

2

Aschenhaltige —	aschenfreie Substanz.
81,99 º/o	84,44 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C.
4,92 "	5,07 " H.
10,19 "	10.49  ,  O + N.
2,90 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 44,52 disponibler und 15,49 gebundener = 60,01 Wasserstoff.

Heizeffekt der aschenfreien Substanz = 8084 Kalorien.

3

Aschenhaltige - aschenfreie Substanz.

•	
81,77 º/o	90,73 º/o C.
3,83 "	4,25 " H.
4,53 ,,	5,02 ,, O.
9,87 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 39,92 disponibler und 6,92 gebundener = 46,84 Wasserstoff.

Heizeffekt der aschenfreien Substanz = 8508 Kalorien.

11

Aschenhaltige - aschenfreie Substanz.

77,54 º/o	81,94 º/o C.
4,79 "	5,06 " H.
12,30 ,,	13,00 ,, $O + N$ ,
5,37 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 41,92 disponibler und 19,83 gebundener = 61,75 Wasserstoff.

Heizeffekt wie oben berechnet = 7741 Kalorien.

Zunahme an Gewicht 1,01 % an Sauerstoff 1,28 , Verlust an Kohlenstoff 0,13 , an Wasserstoff 0,14 ,

91

Aschenhaltige — aschenfreie Substanz.

81,07 º/o	83,49 º/o C.
4,71 "	4,85 " H.
11,32 "	11,66 ,, $O + N$ .
2,90 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 40,37 disponibler und 17,73 gebundener = 58,10 Wasserstoff.

Heizeffekt wie oben berechnet = 7842 Kalorien.

Zunahme an Gewicht 0,25% of 0,000 on Sauerstoff 1,20% Verlust an Kohlenstoff 0,74% an Wasserstoff 0,21% of 0,21

31

Aschenhaltige - aschenfreie Substanz.

$80,54^{\rm o}/_{\rm o}$	88,80 º/o C.
3,69 "	4,07 " H.
<b>6,4</b> 6 "	7,13 " $O + N$ .
9,31 "	Asche.

Auf 1000 Gewichtstheile Kohlenstoff 35,82 disponibler und 10,02 gebundener = 45,84 Wasserstoff.

Heizeffekt wie oben berechnet = 8201 Kalorien.

Zunahme an Gewicht 0,2 % o/o , an Sauerstoff 2,12 , Verlust an Kohlenstoff 1,76 , an Wasserstoff 0,16 ,

Eine merkliche Aenderung der Cokesausbeute und des specifischen Gewichtes war nach dieser Zeit nicht eingetreten. Dieselben drei Kohlen hatten nach 14tägigem Lagern an der Luft in Zusammensetzung und Verhalten eine nachweisliche Veränderung nicht erlitten. Das rasche, an und für sich nicht befremdliche Fortschreiten der Oxydation bei höherer Temperatur scheint auf den ersten Blick der Annahme einer anfänglichen Verdichtung von Sauerstoff durch Flächenanziehung in Widerspruch zu stehen. Dieser Widerspruch aber verschwindet bald gegenüber der Erwägung, dass die Oxydation bei höherer, die Absorption aber bei niedrigerer Temperatur erfolgt. Nach Sättigung der Kohle mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur wird der verdichtete Sauerstoff nur allmählich zur Oxydation verwendet werden und dem Fortschreiten dieser entsprechend erst wieder erneute Sauerstoffaufnahme stattfinden. Mit Sauerstoff gesättigte Kohle aber wird beim Erwärmen auf Kosten des verdichteten Sauerstoffs

eine dem Temperaturgrade entsprechende Oxydation erleiden, ohne dass die Flächenanziehung — wenigstens nicht im gleichen Grade wie bei gewöhnlicher Temperatur — in Mitwirkung tritt.

Unter den Technikern ist die Meinung verbreitet, dass die Feuchtigkeit die "Zersetzung" der Kohle wesentlich befördere. Thompson (s. oben) will "Trockentäule" und "Nassfäule" bestimmt unterschieden wissen. Richter's bezügliche Versuche zeigen, dass der Einfluss der Feuchtigkeit nicht unter allen Umständen ein gleicher ist, und somit als ein allgemein nachtheiliger nicht angesehen werden kann.

Frisch geförderte lufttrockene Kohle absorbirt nach Richters Sauerstoff weit lebhafter als feuchte und dasselbe thut auch über Schwefelsäure getrocknete. Auch die Flächenanziehung macht hier ihren Einfluss geltend, so zwar, dass bei zwei gleich behandelten (über Schwefelsäure getrockneten) Kohlen von verschiedener Hygroskopicität (welche als Maass der Flächenanziehung gilt) die Sauerstoffabsorption eine mit der Flächenanziehung zunehmende ist.

Wenn Richters' Versuche zwar die relative Steigerung der Absorption durch Entfernung der Feuchtigkeit bewiesen haben, so führten sie doch nicht zu einer definitiven Entscheidung der Frage: welcher Art der Einfluss der Feuchtigkeit auf die chemische Bindung des Sauerstoffes sei. Bei abwechselndem Befeuchten und Wiedertrocknen (durch Chlorcalcium) im Absorptionsrohr selbst liess sich eine wahrnehmbare Steigerung des Absorptionsvermögens nicht beobachten.

Die Vermuthung, dass ein die Zersetzung begünstigender Einfluss des Wassers ein indirekter, nämlich auf den Schwefelkiesgehalt der Kohle zurückzuführen sein möge, ist nach den Verwitterungserscheinungen, welche schwefelkiesreiche Kohlen zeigen, eine naheliegende.

Die Oxydation des Schwefelkieses erfolgt nur unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und ist von Wärmeentwickelung, also von Temperaturerhöhung begleitet, welche erwiesenermassen die Sauerstoffaufnahme steigert.

Begünstigt wird diese auch noch durch Vergrösserung der Berührungsfläche, welche dadurch erfolgt, dass die Oxydation des Schwefelkieses zu Eisenvitriol unter Volumenvergrösserung geschieht. Dann ist noch der schliesslichen Oxydationsprodukte des Schwefelkieses resp. des Eisenvitriols — des Eisenoxydsulfates und Eisenoxydes — zu gedenken, deren sauerstoffübertragender Funktion im Früheren bereits ausführlich Erwähnung geschehen ist.

Dass schwefelkiesreichere Kohlen (im feuchten Zustand) mehr Sauerstoff absorbiren wie schwefelkiesärmere, hat Richters durch direkte Versuche nachgewiesen. — Von zwei Kohlen, welche in Pulverform bereits 8 Monate der Luft ausgesetzt waren, absorbirte die eine

3,04 % Schwefel enthaltende binnen 9 Tagen 3,9 ccm Sauerstoff, die andere mit 1,08 % Schwefel " 9 " 4,19 " "

Im angefeuchteten Zustand aber absorbirte die schwefelreichere in derselben Zeit 6,5 ccm Sauerstoff, die schwefelärmere dagegen nur 3,8 "

Richters hat je 3 Kohlenproben das eine Mal trocken, das andere Mal unter fortwährendem Feuchthalten 14 Tage auf dem Dampfbad erhitzt und durch die darauf angestellte Analyse konstatirt, dass nur eine davon, und zwar die schwefelkiesreichste, sich unter dem Einfluss der Feuchtigkeit mehr verändert hatte, als dieselbe im trockenen Zustand erhitzte.

Es ist anzunehmen, dass der behauptete, der Oxydation günstige Einfluss des Wassers auf die vorbesprochenen Vorgänge bei der Oxydation des Schwefelkieses zurückzuführen ist, da schwefelkiesarme Kohlen im lufttrockenen Zustand sich mindestens eben so rasch oder gar rascher zersetzen wie im feuchten.

"Verwittert" nennt man Steinkohlen, welche durch längere Lagerung an der Luft sich in gewisser chemischer und physikalischer Beziehung verändert, und dabei an Heizkraft, Vercokungs- und Vergasungswerth, Backfähigkeit etc. eingebüsst haben.

Die Annahme, dass die bezeichneten Veränderungen durch eine "Zersetzung" im Sinne einer molekularen Umlagerung (neuer Gruppirung der Atome) bedingt seien, würde gerechtfertigt erscheinen, wenn — was keineswegs der Fall ist — eine Kohle bei erweislich ungeändert gebliebener Zusammensetzung durch längeres Lagern eine Aenderung ihrer früheren Eigenschaften erlitten hätte.

Die weitere Annahme, dass der bei Luftzutritt stattfindende Verwitterungsvorgang gleicher oder ähnlicher Art sei
wie der Vermoderungsprozess, durch welchen bei Ausschluss
der Luft aus Pflanzensubstanz Steinkohle gebildet worden ist,
erscheint einfach deshalb unzulässig, weil so langsam sich vollziehende Vorgänge ihren Einfluss nicht innerhalb der kurzen
Zeiträume geltend machen können, in welchen die Verwitterungserscheinungen auftreten.

Es ist so a priori schon nicht anzunehmen, dass der Verwitterungsvorgang auf etwas Anderem beruhe, als auf einem Oxydationsprozess, und dass letzterer im Grossen anders verlaufe, als wie bei den beschriebenen Laboratoriumsversuchen, bei welchen die Intensität der Oxydation unter Anwendung von Wärme mehr oder weniger beschleunigt werden konnte. — Die Veränderungen, welche die Kohlen in den verschiedenen Stadien der — wenn man so will — "natürlichen" Verwitterung erleiden, sind ganz dieselben wie die bei den Laboratoriumsversuchen beobachteten, und es bedarf um so weniger der Zuhilfenahme irgend welcher hypothetischer Annahme, um die neuen Eigenschaften der verwitterten Kohle zu erklären, als dies empirisch durch die Feststellung der veränderten Zusammensetzung geschehen kann und geschehen ist.

Die die Verwitterung bedingenden Einzelvorgänge lassen

sich auf Grund der früher gemachten Erwägungen und Erörterungen (und unter theilweiser Wiederholung derselben) in folgenden Sätzen<sup>1</sup>) zusammenfassen:

I. Die Verwitterung ist die Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, welches einen Theil des Kohlenstoffes und Wasserstoffes der Steinkohlen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, anderntheils direkt in die Zusammensetzung der Kohle eintritt.

II. Der Verwitterungsprozess beginnt mit einer Absorption von Sauerstoff. Erwärmen sich in Folge dieses oder eines anderen Vorganges die Kohlen während der Lagerung, so tritt nach Maassgabe der Temperaturerhöhungen eine mehr oder weniger energische chemische Reaktion des Sauerstoffes auf die verbrennliche Substanz der Kohlen ein, andernfalls verläuft der Oxydations-(Verwitterungs)-Prozess so langsam, dass sich in der Mehrzahl der Fälle die innerhalb Jahresfrist eintretenden Veränderungen technisch wie analytisch kaum mit Sicherheit feststellen lassen.

III. Die Feuchtigkeit als solche hat direkt keinen begünstigenden Einfluss auf die Verwitterung. Gegentheilige Beobachtungen werden sich immer auf den Umstand zurückführen lassen, dass manche, besonders an leicht zersetzbarem Schwefelkies reich e, oder in Berührung mit Wasser bald zerfallen de Kohlen sich unter gleichen Verhältnissen im feuchten Zustande ausnahmsweise rascher erhitzen als im trocknen.

IV. So lange die Temperaturerhöhung gewisse Grenzen (170-190°) nicht übersteigt, treten bei der Verwitterung bemerkenswerthe Gewichtsverluste nicht ein; das Verhalten der Kohle zum Sauerstoffe lässt vielmehr geringe Gewichtszunahmen (wie sie von

<sup>1)</sup> Richters D. p. J. 196, pag. 317 ff.

Reder mit Sicherheit konstatirt worden sind) annehmbar erscheinen.

V. Für die Erklärung der Abnahme des Brennwerthes, des Vercokungswerthes (bezüglich der Quantität), der Backfähigkeit und des Vergasungswerthes, welche die Kohlen durch die Verwitterung erleiden, bedarf es nicht der von mehreren Seiten unterstellten Annahme einer "neuen Gruppirung der Atome". Vielmehr erklären sich die angedeuteten Verschlechterungen hinreichend aus der absoluten und relativen Abnahme des Kohlenstoffes und Wasserstoffes und der absoluten Zunahme des Sauerstoffes, die in Folge der Verwitterung eintritt.

Bemerkungen zu Satz II und bezügliche Versuche.

- a) Je nachdem während der Lagerung eine Erwärmung eintritt oder nicht, nimmt die Verwitterung einen raschen oder weniger raschen Verlauf.
- b) Die ganz zu Anfang aufgenommenen Sauerstoffmengen sind nicht bedeutend genug, um Zusammensetzung und Eigenschaften der Kohlen erheblich zu verändern; die Sauerstoffabsorption und Oxydation nimmt allmählich ab.
- c) Eine Beschleunigung des Oxydationsprozesses erfolgt zum überwiegend grösseren Theile durch die Wärme, und in wohl nur sehr geringem Maasse durch Einwirkung der Eisensalze.

Richters hat mit frischgeförderten Kohlen der Niederschlesischen Gruben: 1. Juliusschacht, 2. Glückhilf und 3. Segen-Gottes Versuche in der Weise angestellt, dass er dieselben sowohl im Freien als im Zimmer 9-10 Monate lagern liess und vor Beginn des Lagerns und nach demselben analysirte.

Beim Versuch im Freien wurden von Kohle 1 (Kleinkohle) 670,95 Zentner zu einer etwa 15' langen und breiten und etwa 5-6' hohen Halde aufgeschüttet.

Von Kohle 2 (mit nussgrossen Stücken melirter) waren grosse Körbe, enthaltend 121 Pfund, bis an den Rand in die vorerwähnte Halde eingesetzt.

Von Kohle 3 waren 299,80 Zentner zu einer Halde von etwa 30' Länge, 6' Breite und 2,5' Höhe aufgeschüttet.

Von allen drei zu den Versuchen dienenden Kohlen wurde in geeigneter Weise der Feuchtigkeitsgehalt ermittelt und nach 9- resp. 10monatlicher Lagerung folgende auf trockene Kohle bezogenen Gewichtszu- resp. Abnahmen bestimmt:

- 1. Juliusschacht: Gewichtsabnahme: 0,47%
- 3. Segengottesgrube: " abnahme: 0,07 "

Wie man sieht, liegen die Gewichtsdifferenzen so zu sagen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Hinsichtlich des Uebrigen sei auf die Tabelle in der Originalabhandlung Dingler pol. Journ. 196, 321 verwiesen, aus deren Daten eine ganz geringe Abnahme des disponiblen wie auch des Gesammtwasserstoffes, ferner auch der Backfähigkeit und des Heizeffektes, dagegen eine kleine Zunahme der Cokesausbeute bezw. Verringerung der flüchtigen Bestandtheile beweisen. Alle diese Veränderungen sind so geringfügig, dass von einer durch das Lagern verursachten Veränderung der betr. Kohlen im technischen Sinne nicht die Rede sein kann. Ausdrücklich gesagt muss werden, dass bei den vorbesprochenen Versuchen Richters überall eine Temperaturerhöhung nicht beobachtet wurde.

Reder liess Schaumburger Schmiedekohle und Cokeskohle von der westfälischen Zeche Courl in Quantitäten bis zu 200 Ztr. beinahe ein Jahr lang lagern und konnte keine Einbusse an Gewicht und nur eine innerhalb der Versuchsfehler fallende an Heizwerth konstatiren. Eine Erwärmung scheint aber dabei nicht stattgefunden zu haben. Reder setzte ferner je 30—40 Pfund in irdenen Töpfen befindliche Probekohlen bis an den Rand jener in eine grössere im Freien gelagerte Halde Ibbenbürener Kohlen ein, welche sich beim Lagern stark —

unter Umständen bis zur Selbstentzündung zu erhitzen pflegen. Es wurde festgestellt, dass die in den Töpfen befindlichen Kohlen die Temperatur der Haldenkohlen besassen.

Nach zwölfmonatlichem Lagern hatte sich Folgendes ergeben:

- 1. Oberschlesische Kohlen vom Sattelflötz nahmen bei 9 monatlichem Lagern um  $1,57\,^{0}/_{0}$ , während 12 monatlichem weitere  $0,35\,^{0}/_{0}$  an G e w i c h t z u. Die Backfähigkeit ging während dieser Zeit vollständig verloren, die Cokesmenge nahm um  $3,7\,^{0}/_{0}$  ab.
- 2. Kohlen von Borglohe. Das Trockengewicht vermehrte sich bei 9monatlicher Lagerung um 0,47, bei 12monatlicher um 1,33%. Die Cokesmenge stieg um ein sehr Geringes (0,9%). Die Backfähigkeit veränderte sich nicht bemerkbar.
- 3. Englische Kohlen (Brancepeth). Das Trockengewicht hatte sich während der ersten 9 Monate nicht verändert, nach 12 Monaten dagegen um 3,38% oo zugenommen. Die Cokesmenge verminderte sich während dieser Zeit um 3,65%. Die Backfähigkeit nahm nicht bemerkbar ab.

Aus den Veränderungen des Gewichtes und der Vercokebarkeit ist zu schliessen, dass auch die chemische Zusammensetzung und der Heizwerth der Probekohlen nicht unverändert geblieben sein können.

Grundmann's Analysen von frisch geförderten und 1 resp. <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Jahr gelagerten Kohlen haben für letztere tiefgreifendere Veränderungen¹) ergeben, als wie die von Richters konstatirten.

Die Halden hatten sich erhitzt, und zweifelsohne war die Temperaturerhöhung die Ursache der sehr fortgeschrittenen Oxydation resp. Verwitterung und die stattgehabten Veränderungen also auch ganz ähnlicher Art, wie die von Richters an schwach erhitzten Kohlen konstatirten.

<sup>1)</sup> bedeutende Abnahme von C und H, sowie Zunahme von O und berechnete Heizwerthsverminderung um 8.5~9.9 und 11.2~9/o.

Es wird später gezeigt werden, dass diejenigen Vorgänge, welche die "Selbstentzündung" der Kohlen hervorrufen, qualitativ nicht wesentlich verschieden sind von denen, welche die Verwitterungserscheinungen bedingen, d. h. dass Selbstentzündung dann eintritt, wenn Sauerstoffabsorption und Oxydation sehr rasch verlaufend, eine beträchtliche Temperaturerhöhung bewirken.

Die zur Selbstentzündung stark neigende Kohle wird also rascher verwittern als eine weniger dazu neigende — vorausgesetzt, dass gleich günstige Bedingungen für die Temperaturerhöhung gegeben sind.

Bekanntlich neigen Stückkohlen weniger zur Verwitterung als Kleinkohlen.

Die grössere Oberfläche der letzteren ist nicht die unmittelbare Ursache hiervon, denn frisch geförderte Kleinkohle absorbirt nicht mehr Sauerstoff als dieselbe Kohle in Stücken. Wohl aber absorbirt sie anfänglich Sauerstoff bedeutend lebhafter wie Stückkohle. Aus diesem Grunde wird sich Kleinkohle im Allgemeinen stärker erwärmen und rascher verwittern als Stückkohle. Sind aber die eine Erwärmung begünstigenden Bedingungen (von welchen bei der Selbstentzündung noch ausführlicher die Rede sein wird) entweder nicht vorhanden oder geflissentlich ausgeschlossen, so wird ein und dieselbe Kohle als Klein- oder Stückkohle der Verwitterung gleich gut oder gleich schlecht widerstehen.

## Bemerkungen zu Satz III. (pag. 120.)

Wenn schon durch die früher besprochenen Laboratoriumsversuche bewiesen ist, dass die Verwitterung weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur durch die Feuchtigkeit befördert wird, so ergiebt sich auch aus den Daten der Tabelle in Dingler pol. Journ. 196, 321 (mit Ausschluss der die Kohle vom Juliusschacht betreffenden), dass die während eines Jahres oder 9 Monate auf der Halde gelagerten, den atmosphärischen Niederschlägen ununterbrochen aus-

gesetzt gewesenen, aber nicht warm gewordenen Kohlen sich nachweisbar nicht mehr verändert hatten, als die an einem lufttrockenen Orte aufbewahrten.

Dass die Gegenwart von Wasser nicht nothwendig bedingend ist für die Oxydation, beweisen auch die von Fleck<sup>1</sup>) an sächsischen Steinkohlen beobachteten Veränderungen, welche dieselben während 9jähriger Aufbewahrung im lufttrockenen Raume erfahren hatten, und wiederum gleicher Art waren wie die, welche die Kohlen beim Erhitzen erfahren.

Nicht die feuchten Kohlen als solche verwittern rascher als die trockenen, sondern nur die unter dem Einflusse der Feuchtigkeit warm gewordenen. Dieser Einfluss ist somit sekundärer Natur und von bestimmten Bedingungen abhängig.

Aus dem vorstehend Gesagten erhellt auch die prinzipielle Unrichtigkeit der bereits früher erwähnten Unterscheidung, welche Thompson zwischen Trocken- und Nassfäule gemacht wissen will.

Bei der nachherigen Besprechung der "Selbstentzündung" wird gezeigt werden, dass die Feuchtigkeit im Allgemeinen eher hemmend als befördernd auf die Wärmeentwickelung wirkt und dass ferner der Einfluss der Feuchtigkeit durch verschiedene Faktoren, wie Kohäsionsverhältnisse, Flächenanziehung resp. Absorptionsvermögen und Schwefelkiesgehalt bedingt wird, und endlich, dass in der Mehrzahl der Fälle trockene Kohlen caeteris paribus rascher verwittern wie feuchte.

Bemerkungen zu Satz IV. (s. pag. 120).

Dass Grundmanns Berechnungen, welche zu wahrhaft ungeheuerlichen Ergebnissen hinsichtlich der beim Lagern eintretenden Gewichtsverluste führten und in allen Interessentenkreisen das grösste Aufsehen erregen mussten, auf falscher Interpretation der von G. beobachteten Aschenzunahme beruht haben, ist im Anfange dieses Kapitels bereits angedeutet worden. Grundmann konstatirte bei seinen (1861/62) ausgeführten

<sup>1)</sup> Die Steinkohlen Deutschlands etc. Bd. II, pag. 221 ff.

Versuchen, dass bei längerer Lagerung keine Aenderung des specifischen Gewichtes und des Wassergehaltes, dagegen aber eine Steigerung des Aschengehaltes von  $4,5\,^{\circ}/_{\circ}$  auf 6,2 nach 2 Monaten, auf  $10,4\,^{\circ}/_{\circ}$  nach 5 Monaten und auf  $10,8\,^{\circ}/_{\circ}$  nach 9 Monaten stattgefunden hatte. Grundmann schloss aus der relativen Zunahme des Aschengehaltes auf entsprechende Abnahme der verbrennlichen Kohlensubstanz, so dass der Verlust an letzterer — bei einem Steigen des Aschengehaltes von 4,5 auf  $10,8\,^{\circ}/_{\circ}$  —  $58,21\,^{\circ}/_{\circ}$  betragen haben musste!

Grundmann glaubte seine Berechnung auch gestützt durch die (bereits ebenfalls besprochenen) Versuche Varrentrapps. Nach diesen würde nämlich nach dreimonatlichem Ueberleiten von Luft über (auf 40 °) erhitzte Steinkohle deren Kohlenstoffgehalt gänzlich als Kohlensäure verflüchtigt sein. Varrentrapp aber war es unbekannt geblieben, dass die Oxydation sich allmählich verlangsamt und nach einer gewissen Zeit zum Stillstand kommt.

Wenn sich wirklich Gewichtsverluste von der Höhe ergäben, wie sie Grundmann herausgerechnet, so würde eine entsprechende, oder doch eine sehr merkliche Volumenverminderung die nothwendige Folge sein, welche aber faktisch nicht eintritt.

Das bisweilen erdige Aussehen verwitterter Kohlen ist ebenfalls kein Kriterium für Substanzverlust, da eben diese Ueberzüge erwiesenermassen Efflorescenzen sind, hauptsächlich bestehend aus schwefelsaurem Kalk, welcher sich durch Einwirkung vitriolischer Wasser auf den in Kohlen selten fehlenden kohlensauren Kalk gebildet hat. Bei Benässung von Kohle, welche leicht aufquellenden Schieferthon enthält, wird sich dieser zum Theil in Wasser suspendiren und auf der Oberfläche der Kohle später ablagern.

So leicht und sicher es ist, in einer gegebenen Kohlenprobe den Aschengehalt genau zu bestimmen, so schwer, ja unmöglich ist es, bei der ungleichen Vertheilung der Mineralsubstanz aus einem grossen Kohlenquantum eine richtige Durchschnittsprobe zu gewinnen. Je kleiner der Aschengehalt überhaupt, desto grösser und desto mehr in's Gewicht fallend die Fehler. Aus einer Aschenzunahme von  $1-2^{0}/_{0}$  würden sich bei einem Anfangsgehalt von  $3-4^{0}/_{0}$  schon ganz exorbitante Gewichtsabnahmen berechnen.

Die den Grundmann'schen schroff gegenüberstehenden Resultate Reder's finden durch Richters' Arbeiten nicht bloss volle Bestätigung, sondern auch vollauf genügende Erklärung.

Bemerkungen zu Satz V.

Die Abnahme des Brennwerthes, der Cokesausbeute, der Backfähigkeit und des Vergasungswerthes als Folgen der Verwitterung bedürfen keiner anderen Erklärung als der seither ermittelten Thatsache der absoluten und relativen Abnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff und der absoluten Zunahme von Sauerstoff. Nach den früheren eingehenden Erörterungen mag es genügen, Folgendes kurz zu rekapituliren bezw. nachzutragen.

Die Abnahme der Cokesausbeute ist als Regel anzusehen, doch gehört eine Zunahme zu den nicht so ganz seltenen Ausnahmefällen.

Eine Verringerung der Cokesausbeute wird durch Verwitterung eintreten, wenn eine der Sauerstoffzunahme adäquate Wasserstoffverminderung nicht gleichzeitig eintritt (was namentlich bei wenig über 100° stattfindender Oxydation zu geschehen pflegt), eine Vermehrung der Cokesausbeute aber wird sich (besonders wenn die Oxydation weit über 100° stattfindet) ergeben, wo die Wasserstoffabnahme die Sauerstoffzunahme verhältnissmässig überwiegt (Vergl. die näheren Ausführungen Richter's Dingler pol. Journ. 196).

Die Backfähigkeit nimmt ab mit der Verminderung des Wasserstoff-1) und Vermehrung des Sauerstoffgehaltes und entsteht so aus der ursprünglich gut schmelzbaren Kohle eine



<sup>1)</sup> Namentlich des disponiblen.

neue Kohlenstoffverbindung resp. ein Gemenge von solchen, welche die Eigenschaft zu schmelzen in minderem Grade oder auch gar nicht mehr besitzen.

Die bei der Verwitterung eintretenden Veränderungen unterscheiden sich bekanntlich weder nach Verlauf noch nach ihren Resultaten von den durch künstliche (raschere) Erhitzung herbeigeführten. Wenn es schon nichts Auffallendes hat, dass zwei verschieden zusammengesetzte Kohlen, unter gleichen Verhältnissen verwitternd, ihre Backfähigkeit in ungleichem Maasse einbüssen, so kann dasselbe Resultat auch bei prozentisch gleich zusammengesetzten Kohlen nicht überraschend erscheinen, wenn man das Statthaben der im Kap. III besprochenen Isomeriefälle in Betracht zieht. — Dass die Abnahme der Backfähigkeit sich bei schwerbackenden oder nur sinternden Kohlen deutlicher und früher bemerkbar macht, wie bei stark bakenden, liegt auf der Hand.

Dass der Vergasungswerth - zumal in qualitativer Beziehung - mit der Verringerung des disponiblen Wasserstoffs abnehmen muss, erklärt sich aus der im Kap. III besprochenen Rolle, welche derselbe bei der trockenen Destillation spielt. Es ist bekannt, dass viele (und wohl die meisten) Gasfabriken eine frische, an disponiblem Wasserstoff reiche Kohle einer verwitterten, wenig disponiblen Wasserstoff enthaltenden vorziehen; es werden dies namentlich solche Gasanstalten thun, welche mehr auf Qualität als Quantität des Gases Rücksicht zu nehmen Veranlassung haben. Mit der Verminderung der Qualität geht übrigens nicht selten Verminderung der Quantität Hand in Hand. Wo bei der Wahl von Gaskohlen andere Gesichtspunkte massgebend sind, als die nächstliegenden der vorhin bezeichneten Art, dann möchten sich jene aus speziellen Betriebsverhältnissen ergeben, auf welche näher einzugehen an dieser Stelle keine Veranlassung vorliegt.

Ueber die Ursachen der Selbstentzündung herrschten bis zu der Zeit, in welche die in diesem Kapitel besprochenen Arbeiten Richters' fallen, mangels klarer Einsicht in die Vorgänge, welche die (namentlich substanzielle) Veränderung der Kohle bedingen, verschiedene und begreiflicherweise z. Th. auch irrthümliche Ansichten, nach welchen auch die Wahl der Mittel, der Entzündung vorzubeugen, sich häufig bestimmte.

Wenn man bedenkt, dass die Kohle sich durch einen in ungeheueren Zeiträumen und bei gänzlichem Ausschluss oder doch äusserst beschränktem Zutritt der Luft verlaufenden Vermoderungs- oder Umsetzungsprozess gebildet hat, so ist schlechterdings nicht denkbar, dass dieser Umsetzungsprozess, sobald die Kohlen mit Luft in Berührung treten, sich derart steigern sollte, dass eine Wärmeentwickelung auftritt, gross genug, um eine Entzündung zu bewirken. Die vermeintliche "Zersetzung", welche Ursache der Entzündung sein sollte, verglich man wohl gerne mit dem Vermoderungsprozess vegetabilischer Körper, feuchten, fest gelagerten Heu's oder dergl., und nahm auch wohl entzündliche Gase, (die man durch in die Kohle eingeführte Rohre ableiten wollte), ferner "Druck", "Gährung" und andere "schwer definirbare Faktoren" (Richters) à discretion bei der Erklärung zu Hilfe.

Seitdem man aber weiss, dass die unter Luftausschluss gebildete Steinkohle durch den atmosphärischen Sauerstoff eine partielle Oxydation erfährt, kann und muss in diesem Vorgange einzig und allein die Urache der Erhitzung uud schliesslichen Entzündung gesehen werden 1).

Muck, Steinkohlen-Chemie. 2. Aufl.

Digitized by Google

<sup>1)</sup> Im Jahre 1879 veröffentlichte Fayol (ingenieur-directeur des houillères de Commentry et de Montvicq) eine Abhandlung "Etudes sur l'altération et la combustion spontanée de la houille exposée à l'air" in "Bulletin de la societé de l'industrie minerale T. VIII 3me Livr. (1879)". — Diese Abhandlung enthält ein für Bergbautechniker ganz gewiss höchst schätzbares reiches Beobachtungsmaterial, und zwar speziell über Grubenbrände. Dieser Theil steht in keiner direkten Beziehung zu dem Inhalt dieses Kapitels. Anders verhält es sich mit

Ein Entweichen von leichtentzündlichen oder gar selbstentzündlichen Gasen findet weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur (190°) statt; selbst entzündlich aber müssten die Gase sein, wenn sie eine freiwillige Entzündung der Kohlen herbeitührten. (Die entzündlichen Gase, deren Entwickelung aus

dem experimentellen Theil, durch welchen Fayol offenbar beabsichtigt hat, der Arbeit ein wissenschaftliches Relief zu verleihen. - In weit über hundert graphischen, z. Th. wenig durchsichtigen Darstellungen theilt F. die Resultate seiner Untersuchungen über die Veränderungen mit, welche die Steinkohlen bei verschiedenen Temperaturen an der Luft hinsichtlich des Gewichtes, der Cokesausbeute, Backfähigkeit, Gasausbeute und Leuchtkraft des erhaltenen Rohgases erleiden. In dieser und noch anderer Richtung, wie aus allgemeinen Ueberschriften (- De l'altération de la houille exposée à l'air - und: De la combustion spontanée de la houille —) zu ersehen, lässt sich Fayol's eifriges Bestreben erkennen, sich als Experimentator genug zu thun. Es geschieht dies jedoch in einer Weise, welche den mit der einschlägigen Litteratur Vertrauten nicht wenig befremden muss. Wenn man von ein paar älteren Citaten von Regnault, de Marsilly u. A., sowie auch der ganz gelegentlichen Nennung des Namens Richters absieht, sind die Mittheilungen und Auslassungen Fayol's geeignet, bei minder Informirten gar leicht die Meinung zu erwecken, dass F.'s Versuche u. s. w. lediglich dessen eigenem Ingenium ihren Ursprung verdankten. Jedoch ist die unmittelbare Anlehnung an die Arbeiten deutscher Chemiker, ja die Reproduktion derselben, insbesonders der Richters'schen, ebenso unverkennbar, als es gewiss ist, dass die negativen Resultate, zu welchen F. bei seinen in etwa selbständigen Versuchen gelangt ist, von jedem Chemiker vorausgesehen werden konnten. Fayol hat nämlich u. A. Wasserstoff (freien!), Kohlensäure, kaltes Wasser und Essigsäure auf Steinkohlen einwirken lassen (!). (Freunden von Kaffeeklecksbildern und ähnlichen Scherzen kann die Betrachtung der Fig. a auf pag. 580 - eine allerdings bizarre Form eines Cokeskuchens darstellend empfohlen werden.) - Ein weiteres Eingehen auf Fayol's Arbeit ist nach Vorgesagtem mithin nicht angezeigt. Wohl aber die Konstatirung der überraschenden Thatsache, dass aus Fayol's (speziell betreffs der Selbstentzündung der Steinkohlen) ein kurzer Auszug in Dingler's pol. Journal (247, 506-507) übergegangen ist. Die damalige provisorische Redaktion desselben hatte übersehen, dass C. Richters es gewesen ist, welcher als Ursache der Selbstentzündung die Sauerstoffaufnahme der Kohle selbst - und nicht die Oxydation des Schwefelkieses, wie man früher glaubte - erkannt hat, und dass Richters damals berechtigtes Aufsehen erregende Abhandlungen bereits 1868-1870 in den Bänden 190, 193 und 195 des Polyt. Journals (!) erschienen waren. (Vergl. auch "Berichtigende Notiz über Selbstentzundung der Steinkohle" Jahrgang 1883 folgender Zeitschriften: "Chem. Centralblatt", "Chemische Industrie", "Berg- und Hüttenm.-Zeitung" und "Glück auf".)

Steinkohle von Marsilly beobachtet worden ist, müssen bereits als solche darin enthalten gewesen sein. — Vergl. auch Kap. V.)

Berechtigter wäre es schon, die nächste Ursache der Selbstentzündung in dem niemals ganz fehlenden Schwefelkies zu suchen. Die Oxydation desselben ist ein von Wärmeentwickelung begleiteter Prozess, welcher auch eine sichtliche Substanzveränderung hervorbringt. Dass aber der Einfluss der Schwefelkiesoxydation auf die freiwillige Entzündung der Kohle in den allermeisten Fällen von nur ganz geringer Bedeutung sein kann, geht nicht nur daraus hervor, dass die am meisten zur Selbstentzündung neigenden Kohlen durchaus nicht immer die schwefelkiesreichsten sind 1), sondern auch daraus, die Schwefelkiesmenge meist viel zu gering ist, als dass selbst unter den denkbar günstigsten Voraussetzungen eine Entzündung auf die Oxydationswärme zurückgeführt werden könnte. Richters berechnet (Dingler p. J. 195, p. 541) für einen Gehalt von 1% Schwefelkies bei plötzlicher Oxydation und Ausschluss von Wärmeverlusten eine Erwärmung der Kohle um 72°, eine Temperaturerhöhung, welche aber eben wegen Fehlens der angenommenen Bedingungen niemals eintreten kann.

Die in der ersten Phase der Sauerstoffaufnahme stattfindende Absorption, welche anfänglich rasch erfolgt, wird eben deshalb eine viel bedeutendere Erwärmung bewirken, als die langsam verlaufende Oxydation des Schwefelkieses zu thun vermag. Wenn auch eine genaue Bestimmung der bei der Absorption entwickelten Wärmemenge nicht möglich ist, so lässt sich doch aus dem Verhalten der feingepulverten Holzkohle, welche nach Saussure mehr als das Neunfache ihres Volumens an Sauerstoff absorbirt, und dabei bis zur Entzündung (welche bei 400—600° eintritt) sich erhitzt, schliessen, dass auch Steinkohle, welche nach Richters Versuchen binnen drei Tagen das Dreifache ihres Volumens an Sauerstoff absorbirt, bei Ausschluss grösserer Wärmeverluste auf nahezu 100° sich wird

<sup>1)</sup> ebenso wenig wie die am leichtesten verwitternden.

erwärmen können. In der lebhaften Reaktion aber, welche, wie früher gezeigt, zwischen der verbrennlichen Kohlensubstanz und dem absorbirten Sauerstoff eintritt, und mit der steigenden Temperatur fortwährend an Intensität zunimmt, ist eine neue Quelle der Wärmeentwickelung gegeben, welche den übrigen sich zuaddirend eine Entzündung bewirken wird.

Von den Bedingungen, welche die Lebhaftigkeit der Absorption und Sauerstoffzufuhr begünstigen, der Wärmezerstreuung aber entgegen wirken, mithin die Selbstentzündung beschleunigen werden, kommen wesentlich in Betracht: 1. die Flächenanziehung, 2. die Zertheilung und Struktur und 3. die Dicke der Lagerschicht. Die Begründung hierfür in den bereits gemachten Ausführungen enthalten, und nicht minder auch in bekannten praktischen Erfahrungen.

Mehrerenorts wähnt man der Entzündung der Kohlen vorzubeugen, indem man durch die Halden viereckige, aus Brettern lose zusammengeschlagene Kanäle (Lutten) von pp. 1' Durchmesser legt. Diese Vorkehrung soll u. A. den (erwiesenermassen gegenstandslosen) Zweck haben, brennbare Gase abzuführen. In Wirklichkeit aber würden die Holzlutten nur wärmezerstreuend wirken können, indem sie, wenn zahlreich genug, grosse Halden gleichsam in kleinere abtheilen. Nachweislich aber wirken die Holzlutten vermöge ihrer gemeiniglich undichten Beschaffenheit direkt nachtheilig.

Man hat überall da, wo bei leichtentzündlichen Kohlen Lutten in Anwendung kommen, die Beobachtung gemacht, dass die Entzündung immer an den Berührungsstellen von Kohle und Lutte ihren Anfang nimmt, also da, wo bei gleichzeitigem Austrocknen der Kohle die sauerstoffärmer gewordene Luft durch frische wieder ersetzt wird. Vermöge ihrer meist undichten Beschaffenheit oder bei unzweckmässiger Anwendung werden die Lutten den Luftwechsel im Inneren der Halde begünstigen, statt den beabsichtigten Zweck zu erfüllen, welcher nach der von Richters vertretenen Ansicht nur dann erreicht

werden kann, wenn die Lutten dicht gefugt sind, und die Halden ihrer ganzen Länge und Höhe nach durchsetzen.

Demgemäss neigt man in Praktikerkreisen mehr der Ansicht zu, dass der Selbstentzündung der Kohlen besser vorgebeugt wird durch dichte Schüttung ohne Anwendung von Lutten, als durch Anbringung solcher von undichter Beschaffenheit.

Es erhellt aus dem, was früher über die Rolle gesagt worden ist, welche die Feuchtigkeit bei der Oxydation resp. Verwitterung der Kohlen spielt, dass der Feuchtigkeit ganz die gleichen, wenn auch der Wirkung nach unter Umständen verschiedenen Funktionen zugeschrieben werden müssen.

Bei an sich schwer absorbirenden oder kiesreichen Kohlen wird die Feuchtigkeit die Oxydation, mithin auch die Erwärmung und Selbstentzündung begünstigen, derselben dagegen entgegen wirken bei an sich starkabsorbirenden aber kiesarmen Kohlen, deren Absorptionsfähigkeit durch das Austrocknen bedeutend gesteigert wird.

Bezüglich der hauptsächlich lokale Bedeutung besitzenden Mittheilungen Richters', welche derselbe über seine bezüglichen Erfahrungen an niederschlesischen Kohlen gemacht hat, und ihn zu einer Klassifikation derselben geführt haben, sei auf die Originalabhandlung (Dingler pol. Journ. 195, 456 ff.) verwiesen, aus welcher jedoch als wesentliches Resultat Folgendes mitgetheilt sei:

Die schwerentzündlichen Kohlen sind theils milde und weiche Blätter- und Schieferkohlen, theils harte und feste Glanzkohlen, z. Th. reich an Schwefelkies. Ihre Flächenanziehung ist durchweg eine geringe.

Die Kohlen von mittlerer Entzündlichkeit geben bedeutenden Stückfall, sind hart und fest, besitzen mittlere Flächenanziehung und enthalten mässig viel Schwefelkies.

Die leichtentzündlichen Kohlen sind durchweg milde und besitzen sehr bedeutende Flächenanziehung.

Die späteren Arbeiten von Kommissionen (der englischen u. a. Regierungen) haben nichts wesentlich Neues zu Tage gefördert. Die sich ergeben habende Direktive besteht im Wesentlichen aus: Nichtverladung nasser pyritischer Kohlen, Vermeidung von Ventilation durch die Kohlenlager, aber Anbringung von Ventilation über dieselben hinweg.

## VIII. KAPITEL.

Ansichten über die Constitution der Steinkohle und die chemischen Vorgänge bei ihrer Bildung. — Versuche zur künstlichen Bildung der Steinkohle und die Beziehung der Steinkohle zu den anderen fossilen Brennstoffen.

Die Ueberschrift soll vorab besagen, dass man sowohl über die wahre nähere Zusammensetzung 1) der Kohlen, als auch über deren chemischen Bildungsprozess dermalen noch viel zu sehr in Unkenntniss sich befindet, um sich darüber füglich anders als ansichtsweise aussprechen zu können. Die enge Zusammengehörigkeit beider Fragen rechtfertigt die ungetrennte Behandlung derselben.

Als ein Hauptgrund unserer diesbezüglichen Kenntnissarmuth wurde im ersten einleitenden Kapitel die Schwierigkeit (wonicht Unmöglichkeit) genannt, die Verbindungen, aus welchen die Steinkohlen bestehen, zu trennen.

<sup>1)</sup> Es braucht kaum gesagt zu werden, dass hier der Begriff "nähere Zusammensetzung" oder "Constitution" nicht auf die Kohlen, in soweit als sie aus den im Kap. V abgehandelten näheren mechanischen Gemengtheilen etwa bestehen, angewandt sein soll, sondern auf die homogen erscheinenden Hauptbestandtheile der Kohle, oder Kohle, welche als homogen angesehen werden kann.

Wie hierfür noch die analytischen Hilfsmittel fehlen, so stehen der künstlichen Bildung (wie bei weitaus den meisten chemisch geologischen Prozessen) das Fehlen eines wichtigen Faktors — der Zeit — und die ungenaue Kenntniss der Bedingungen, unter welchen die Bildung stattgefunden hat, im Wege.

Die auf künstliche Bildung der Steinkohle bezüglichen Versuche, welche entweder ganz resultatlos verlaufen sind oder doch nur wenig befriedigende Resultate geliefert haben, wird im Späteren gedacht werden, nachdem diejenigen Thatsachen und Beobachtungen besprochen sein werden, auf welche fussend man sich über Constitution und Bildung der Steinkohle Ansichten gebildet oder doch Ansichten aufzustellen versucht h

Dass die Kohle das Vermoderungsprodukt vorweltlicher Pflanzen ist, gilt heute so sehr als ausgemachte Thatsache, dass anderweite Ansichten, wie sie merkwürdigerweise auch noch in diesem Jahrhundert ausgesprochen worden sind, lediglich als Curiosa angesehen werden können und als solche nur erwähnungsweise hier Platz finden sollen.

Agricola (1544) glaubte die Kohlen für verdichtetes Erdöl halten zu müssen, eine Ansicht, welche noch Webster im Anfange dieses Jahrhunderts und noch später auch Boutigny aufrecht zu erhalten versuchte.

Boutigny nimmt sogar an, die Steinkohle sei als steinölartige Masse zur Erde gefallen, durch Bäche den Niederungen zugeführt, dort angesammelt und schichtenweise fest geworden.— Im 17. und 18. Jahrhundert hatte die schon Ende des 16. saec. ausgesprochene Ansicht, dass die Kohlen entweder verdichtetes Erdöl oder damit imprägnirte Erdschichten seien, zahlreiche Anhänger.

Voigt<sup>1</sup>) nahm eine Umwandlung des Holzes in Bitumen und für Kohle in Gängen eine Verdichtung translocirten Bitumens an.



<sup>1) &</sup>quot;Versuch einer Geschichte der Steinkohlen, der Braunkohlen und des Torfes". Weimar 1802.

Die Geologen des 16. und 17. saec. hielten die Kohle für subterrane Bildungen, und diese zwar entweder durch direkte Produkte oder für Reste subterraner Pflanzenembryonen.

Unser berühmter Zeitgenosse K. v. Raumer trat dieser Ansicht für kurze Zeit bei.

Ein Anonymus¹) erklärte die Steinkohlen für Umwandlungsprodukte vulkanischer Auswürfe und hält die dereinstige Umwandlung vorhandener Laven in Steinkohle in allem Ernste für wahrscheinlich.

Derartige Ansichten sind um dieselbe Zeit mehrfach gehegt und ausgesprochen worden, so auch von dem 1812 gestorbenen englischen Mineralogen Kirwan<sup>2</sup>), welcher, die Steinkohlen ganz unbedenklich dem Mineralreich zurechnend, sie durch Verwitterung und Zersetzung der Urgebirge entstehen liess.

Nach Nep. von Fuchs<sup>3</sup>) stammten sämmtliche Kohlen und Erdharze nicht von Organismen, sondern von der überflüssigen Kohlensäure (!) und bald nachher erklärte Andreas Wagner<sup>4</sup>) die in Steinkohlen und Anthraciten vorfindlichen Spuren von Organismen für zufällige, die pflanzliche Abstammung der Kohlen nicht beweisende Einflüsse.

(Als anekdotische Einschaltung möge folgender Passus aus dem wahnwitzigen Buche des Untengenannten<sup>5</sup>) hier Platz finden:

"Die allereinfachste Erklärung für die Entstehung der Stein"kohle ist, dass ein bedeutender Theil Phosphor-Schwefel"Cyan sich in solcher Weise mit Wasser verband, dass aller
"Sauerstoff des letzteren von dem Phosphor, und aller Wasser"stoff vom Schwefel und Stickstoff mit Beschlag belegt ward.



<sup>1)</sup> Beschreibungen der ältesten Veränderungen des Erdkörpers, wie auch der Entstehung der Steinkohlen und des Basaltes durch Vulkane. Leipzig 1796.

<sup>2)</sup> Kirwan, Elements of Mineralogy, 2. ed. 1794—96. Deutsche Uebersetzung von L. v. Crell, Bd 3, pag. 311.

<sup>3)</sup> Fuchs, Ueber die Theorie der Erde, 1837-40.

<sup>4)</sup> Münchener gelehrte Anzeigen 1837, Bd. 5, pag. 236 und A. Wagner, Geschichte der Welt.

<sup>5)</sup> Hensel, pharmazeut. u. physiol. Chemiker: Das Leben, seine Grundlagen und die Mittel zu seiner Erhaltung. Philadelphia-Leipzig 1890!!!

 $C_5 N_6 P_6 S_6 + H_{30} O_{15} = N_5 H_{18}$ ,  $P_6 O_{15}$ ;  $S_6 H_{12}$ ;  $C_6$  "In diesem Falle entstand phosphorsaures Ammoniak, Schwefel-wasserstoff und **Kohle.**")

Der Schweizer J. J. Scheuchzer mag wohl der erste gewesen sein, welcher (in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts) durch das von ihm beobachtete Vorkommen von Pflanzenresten im kohlenführenden Gebirge den pflanzlichen Ursprung der Kohlen auf das Bestimmteste für erwiesen erachtet hat.

In Deutschland war es v. Beroldingen, welcher (1778)¹) die Behauptung aufstellte, dass die Steinkohlen aus Braunkohlen, diese aber wiederum aus Torf durch allmähliche Umwandlung entstanden und der Torf selbst durch Ueberschwemmungen des Meeres angehäuftes Pflanzenmaterial sei.

Wahrscheinlich unabhängig von den Vorigen kam Hutton<sup>2</sup>) (1785) zur gleichen Ansicht, und versuchte später Williams<sup>3</sup>), die in der Kohle enthaltenen Pflanzenreste näher zu bestimmen, was indes erst späteren Forschern, namentlich Göppert einigermassen, in neuester Zeit und in vollkommenster Weise aber v. Gümbel gelungen ist.

Allerdings ist durch die Forschungsergebnisse v. Gümbel's<sup>4</sup>) den Schlüssen aus einer grossen Anzahl vorangegangener der Boden gänzlich entzogen. Das historische Interesse, welches diese letzteren für sich in Anspruch nehmen, ist aber immerhin ein so grosses, dass es gerechtfertigt erscheint, die Besprechung der Arbeiten und Ansichten früherer Forscher über die Bildung der Steinkohle, sowie auch über die Constitution derselben — Ersteres in annähernd historischer Reihenfolge —

<sup>1)</sup> v. Beroldingen, Beobachtungen, Zweisel und Fragen, die Mineralien betreffend. Erster Versuch. Hannover 1778.

<sup>2)</sup> Hutton, Theory of the Earth. Transact. R. Soc. Edinburgh 1785.

Williams, Naturgeschichte des Steinkohlengebirges. Dresden und Leipzig 1798.

<sup>4)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Texturverhältnisse der Mineralkohlen. Sitzungs-Berichte der k. bayer. Akad. d. Wissenschaften. Math.-phys. Kl. 1883, 1.

der Besprechung der v. Gümbel'schen Arbeiten, soweit dieselbe nicht schon im Kapitel V erfolgt ist, voraufgehen zu lassen.

Neben den Vermoderungs-Resten sind die Vermoderungs-Produkte in's Auge zu fassen, insonderheit die im Kapitel V (4) abgehandelten von den Steinkohlen exhalirten und eingeschlossenen Gase, von welchen unter einstweiliger Absehung von Stickstoff und Sauerstoff (als Residuen der theilweise entsauerstofften atmosphärischen Luft) die Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes wesentlich in Betracht zu ziehen sind und zwar hauptsächlich Grubengas und Kohlensäure als die vorwaltenden.

Liebig berechnet ausgehend von den beiden Thatsachen: 1. dass beim Verweilen von Holz in einer Sauerstoffatmosphäre Kohlensäure gebildet wird (Beobachtung von Saussure) und 2. dass bei der Umwandlung von Holz in Kohle Grubengas entsteht — Cannelkohle (eine bestimmte natürlich) könne als Holzfaser — 3 Moleküle CH<sub>4</sub>, 3 Mol. H<sub>2</sub>O und 9 Mol. CO<sub>2</sub> betrachtet werden; eine Braunkohle (von Laubach) als Eichenholz — 2 H<sub>2</sub>O und 3 CN<sub>2</sub>.

Liebig hat dies keinesfalls als den strikten Ausdruck für den chemischen Vorgang betrachtet wissen wollen, sondern nur als schematische Darstellung. Die Berechtigung eines solchen zugestanden ist es dagegen eine sinnlose Spielerei durch Austritt von  $x^0/0$  Kohlenstoff (!) und  $y^0/0$  H<sub>2</sub>O bald aus Kiefern, bald einem anderen Holze diese oder jene Braun- oder Steinkohle entstehen zu lassen.

G. Bischof machte mit Recht geltend, dass die Kohlenbildung nicht allein nicht nothwendig durch die Gegenwart des atmosphärischen Sauerstoffes bedingt sei, sondern sogar wesentlich bei Luftabschluss oder doch bei sehr beschränktem Luftzutritt erfolgt sei. Luftabschluss aber findet statt: 1. durch Wasser bei der Bildung der Kohlen in flachen Meeresbassins oder an seichten Küsten oder in Mooren auf dem Festlande; 2. durch mineralische Sedimente, welche den pflanzlichen Detritus resp. Vermoderungsrest überlagern und die Aschenbestandtheile sowie die zwischen den Flötzen befindlichen Einlagerungen (Zwischenmittel) ausmachen.

Die Zersetzung organischer Substanz erfolgt um so schwieriger, je tiefer sie unter Wasser befindlich. Bischof nimmt an, dass die kohlige Vermoderung in dreierlei verschiedener Weise erfolgen könne, je nachdem

- 1. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oder
- 2. CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> oder
- 3. CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O austreten.

Je nach Luftzutritt, Temperatur und Druck würde der Prozess bald mehr in der einen, bald mehr in der anderen Richtung verlaufen.

Die Fälle 2 und 3 würden eintreten (und dann grosse Mengen CH<sub>4</sub> gebildet werden), wenn vegetabilischer Detritus durch Flüsse in grosse Meere oder Süsswasserbecken hineingeschwemmt dort der Verkohlung anheimfallen. Trockenlegung der anfänglichen Ablagerung oder Dislokation derselben würde den Prozess zu einem oxydirenden (Fall 1) werden lassen. Nochmalige Senkung und bedeutende Ueberlagerung durch mineralische Sedimente würde wiederum eine Verlangsamung des Umwandlungsprozesses (ohne Sauerstoffzufuhr von Aussen) zur Folge haben.

Die Verkohlung wird, wie jeder chemische Zersetzungsvorgang unterhalb gewisser Temperaturgrenzen einen äusserst langsamen Verlauf nehmen. Sie wird dies thun in grossen Meerestiefen und in Polargegenden und es auch zur Eiszeit gethan haben.

Dass der Verkohlungsprozess mit zunehmendem Druck und entsprechender Temperaturerhöhung energischer verläuft, ist nach Analogie der unter hohem Druck und hoher Temperatur künstlich herbeigeführten Zersetzungsprozesse (bei organischen Substanzen) mit Sicherheit anzunehmen. Zu bemerken ist hierbei, dass Prozesse gedachter Art je nach Grösse des Druckes

und Höhe der Temperatur sehr verschieden verlaufen, ja sogar sich umkehren können.

Die Veränderungen, welche die Kohlen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen erleiden, sind im Kapitel VII schon so ausführlich besprochen worden, dass auf die betr. Vorgänge und experimentellen Ermittelungen hier einfach Bezug genommen werden kann.

Was die theoretische Erklärung derselben angeht, und zwar speziell die "verschiedene Oxydirbarkeit" des Wasserstoffes, so gründete Richters jene mit Glück auf die zwar von Fleck zuerst gemachte (aber nicht immer glücklich verwerthete) Annahme von "disponiblem" und "gebundenem" Wasserstoff.

Der erstere (disponible) erweist sich als der leichter oxydirbare Wasserstoffantheil, wie er auch sonst der leichter abspaltbare und zur Verflüchtigung von Kohlenstoff disponirte ist, und eben darum mit faktischer Berechtigung "disponibler" Wasserstoff genannt zu werden verdient. Es heisst dies aber in die Sprache der modernen Chemie übersetzt nichts Anderes als:

Der Wasserstoff ist in der Steinkohle in verschiedener Bindung vorhanden; es sind die Wasserstoffatome zum einen Theil direkt, zum andern durch Vermittelung des Sauerstoffes an Kohlenstoff gebunden.

Diese Formulirung erweckt jedenfalls viel weniger den Schein der Annahme von der Präexistenz von Wasser und Kohlenwasserstoffen (wie sie bei der trockenen Destillation austreten), als die "Theorie" vom disponiblen und gebundenen Wasserstoff.

Es ist ein unbestreitbares Verdienst des Geologen Baltzer (Zürich)<sup>1</sup>), im Sinne der neueren (alias modernen) Chemie eine neue Hypothese über die Constitution der Kohlen aufgestellt — oder wie er sich in der betr. Abhandlung<sup>2</sup>) ausdrückt: "der

<sup>1)</sup> jetzt Professor in Bern.

<sup>2)</sup> Vierteljahresschrift der Züricher natursorschenden Gesellschaft. — Die interessante und verdienstvolle Arbeit, an welche sich die nächstfolgenden Aus-

Constitution der Kohle durch eine wahrscheinlichere Hypothese sich anzunähern" versucht zu haben. Unter älteren "Hypothesen" könnte man etwa Sätze wie die folgenden, sogar heute noch in allem Ernst nachgeschriebenen verstehen:

"Die Steinkohle besteht vorwaltend aus Kohlenstoff, zu "dem sich ein Bitumengehalt gesellt (!) oder:

"Die Steinkohle ist als ein Gemenge zu betrachten von "reinem Kohlenstoff mit noch nicht näher bekannten organi-"schen Verbindungen, die man unter »Bitumen« zusammen-"fasst."

(Dass die Annahme von reinem, d. h. freiem Kohlenstoff nicht zulässig ist, wurde schon im ersten einleitenden Kapitel gesagt.)

Baltzer fasst seine Hypothese in folgenden Sätzen zusammen:

- 1. Die Kohlen sind Gemenge komplizirter Kohlenstoffverbindungen.
- 2. Letztere bilden eine genetische und vielleicht eine homologe Reihe.
- 3. Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein komplizirtes. Die einzige Analogie dafür bildet die aromatische Reihe der organischen Verbindungen.

Im Nachfolgenden wird Grundlegendes über die Constitution organischer Verbindungen mitgetheilt werden, soweit es zum

führungen enge anschliessen, hat im "Neuen Jahrbuch für Mineralogie" (Leonhard und Geinitz) Jahrg. 1873, pag. 326 eine abweisende Kritik von angeblich "kompetenter Seite" erfahren. Diese Kritik ist ihrer unfreiwilligen Komik halber (besonders für Chemiker) lesenswerth. Der allerdings nicht kompetente, aber dafür desto konservativere Kritiker empfiehlt Baltzer, sich mit dem ihm "zum Theil fremd gebliebenen Quellenmaterial" bekannt zu machen, namentlich mit dem Werk über die Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas — kurz empfiehlt Baltzer, sich doch auf einen Standpunkt zu stellen, welcher anno 1873 für Chemiker — und glücklicherweise auch für recht viele Nichtchemiker schon ein recht überwundener war. — Baltzer erwidert auf Seite 626—629 d. Jhrb. auf die lehrhafte Kritik angemessen, eingehend und mit bewundernswerther Mässigung.

Verständniss und zur Begründung vorstehender Sätze erforderlich ist.

Die Elemente besitzen verschiedene "Werthigkeit" ("Valenz"). Mit Werthigkeit oder Valenz bezeichnet man die Fähigkeit eines Elementes, sich mit 1 bis n Atomen anderer (im Maximum) zu gesättigten Verbindungen zu verbinden.

Als Maass der Werthigkeit oder Valenz gilt das Wasserstoffatom und als einwerthige Elemente gelten solche, welche nur mit einem Atom Wasserstoff, als zweiwerthig, wenn mit zwei, als dreiwerthig, wenn mit drei Atomen Wasserstoff sich zu verbinden vermögen u. s. w.¹). Zu den vierwerthigen Elementen gehört der Kohlenstoff; er vermag sich mit 4 At.

des einwerthigen Wasserstoffs  $\begin{pmatrix} C \\ H \\ H \end{pmatrix}$ , aber nur mit 2 At. des

zweiwerthigen Sauerstoffs oder Schwefels zu verbinden:

$$C<_{O}^{O}, C<_{S}^{S}$$

Verbindungen von 1 At. Kohlenstoff mit weniger als 4 At. eines einwerthigen Elementes oder mit nur 1 At. eines zweiwerthigen sind ungesättigt und geneigt, noch weitere Atome zu binden. So ist CO (Kohlenoxyd, Kohlenmonoxyd) eine ungesättigte Verbindung: C<O, und geht durch Aufnahme eines zweiten Atomes O in die gesättigte Verbindung CO<sub>2</sub> (Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrit) über: C<O. CO ist also eine zweiwerthige Atomgruppe — ein zweiwerthiges Radikal, welches als solches auch den Namen "Carbonyl" führt.

 ${
m CH_3}$  (Methyl) ist ein einwerthiges Radikal, aus welchem durch Sättigung der vierten Kohlenstoff-Valenz mit Wasserstoff die gesättigte Verbindung  ${
m CH_4}$ , Methylwasserstoff (Methan,



<sup>1)</sup> Die Werthigkeit eines Elementes pflegt man wohl durch über den Symbolen stehende römische Ziffern zu bezeichnen, z. B.: H, Cl; O, S; N; C.

Grubengas oder Sumpfgas) entsteht. Durch Sättigung der

vierten Valenz mit Chlor entsteht Methylchlorid:  $C \in H$   $C_1$ 

 $H_2O$  (Wasser) ist eine gesättigte Verbindung, während die Gruppe HO (Hydroxyl) sich einwerthig verhält: O < H.

Durch Zusammentritt zweier Kohlenstoffatome entsteht eine Gruppe, welche nicht achtwerthig, sondern nur noch sechswerthig ist, weil die beiden Kohlenstoffatome sich mit je einer Valenz vereinigen, somit deren sechs ungesättigt bleiben:

C<

Die Gruppe C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Aethyl) ist einwerthig, weil von den nach Vereinigung zweier Kohlenstoffatome übrig bleibenden sechs Valenzen nur fünf derselben durch Wasserstoff gesättigt sind, die vierte aber disponibel bleibt:

C H H H H

Ist auch die sechste Valenz durch Wasserstoff gebunden, so entsteht die gesättigte Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Aethylwasserstoff Aethan, Dimethyl). Die sechste Valenz der Kohlenstoffgruppe im Aethyl kann statt durch Wasserstoff durch eine einwerthige Gruppe gesättigt sein, z. B. durch das obenerwähnte Hydroxyl. Die so konstituirte Verbindung ist der gewöhnliche (Aethyl-) Alkohol:

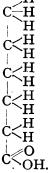


Nach einer Vereinigung dreier Kohlenstoffatome bleiben acht Valenzen disponibel, weil die drei Kohlenstoffatome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind.

In der Verbindung Propan (Propylwasserstoff) sind die acht übrig bleibenden Valenzen an Wasserstoff gebunden:

Zwei von den disponiblen Valenzen der drei miteinander verbundenen Kohlenstoffatome können statt mit Wasserstoff durch ein (zweiwerthiges) Sauerstoffatom gesättigt sein wie die nachstehende Konstitutionsformel des Acetons zeigt:

Wenn sechs Kohlenstoffatome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind, so können die alsdann übrig bleibenden 14 Valenzen theils durch Wasserstoff, theils durch Hydroxyl, theils auch durch Sauerstoff gesättigt sein, wie in der Capronsäure:



Neben den mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden, der sog. Fettsäurereihe angehörigen Verbindungen vorerwähnter Art kennt man aber auch kohlenstoffreichere, zugleich jedoch wasserstoff- und sauerstoffärmere, ebenfalls gesättigte Verbindungen. Die Thatsache aber, dass solche (der sog. aromatischen Reihe angehörige) Verbindungen gesättigt sind, erheischt nothwendig die Annahme einer andern als einfachen Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, da bei nur einfacher Bindung derselben eine grössere Anzahl von Valenzen disponibel bleiben müsste als wirklich der Fall.

Nach Vereinigung von sechs Atomen Kohlenstoff im Benzol bleiben nicht 14 Valenzen frei wie bei der Capronsäure, sondern nur 6, und sind diese durch ebenso viele Wasserstoffatome gesättigt, welchen gleichwerthige andere Atomgruppen substituirt werden können.

Die geringe Zahl (6) der disponibel bleibenden Valenzen erklärt sich nun leicht durch die Annahme einer mehrfachen Bindung der 6 Kohlenstoffatome unter sich, wie die nachstehende Strukturformel des Benzols zeigt, in welcher nach gegenseitiger abwechselnd doppelter und einfacher Bindung der Kohlenstoffatome nur noch 6 Valenzen übrig bleiben, welche an Wasserstoff gebunden sind:

Da die Kohlen sauerstoff- und wasserstoffarme Kohlenstoffverbindungen oder Gemenge von solchen sind, und der Verkohlungsprozess ja in einer Konzentration des Kohlenstoffes besteht, so ist es nahe genug gelegt, die Analogie für Bildung und Constitution der Kohle bei der aromatischen Reihe zu suchen, deren einfachstes Glied eben das Benzol und deren

Digitized by Google

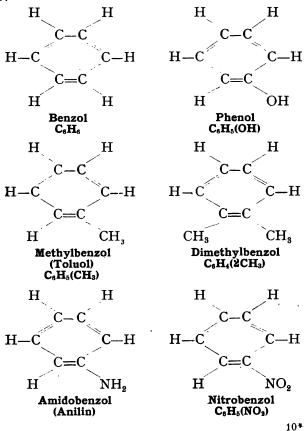
10

höhere Glieder die Kohlenwasserstoffe Naphthalin  $(C_{10}H_8)$ , Anthracen  $(C_{14}H_{10})$ , Chrysen  $(C_{18}H_{12})$  und Idrialen  $C_{22}H_{14})$  sindderen Strukturformeln durch Verkettung von mehreren Benzolmolekülen resp. Resten derselben gebildet werden:

C22H14

Die Kohlen als Abkömmlinge höherer Glieder der Benzolreihe zu betrachten erscheint durch die Thatsache gerechtfertigt, dass bei der trockenen Destillation der Kohlen die ganze Benzolreihe wirklich entsteht, was aber natürlich die Präexistenz einzelner (bekanntlich nicht isolirbarer) Glieder derselben nicht beweist.

Die Wasserstoffatome in den vorerwähnten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe können wie bei denen der Fettsäurereihe durch O und OH oder kohlenstoffhaltige Radikale — Carboxyl (COOH), Methyl (CH<sub>3</sub>) — sowie auch stickstoffhaltige ersetzt sein, wie aus folgenden einfacheren Strukturformeln ersichtlich:



(Vom Stickstoff, resp. stickstoffhaltigen Radikalen ist bei Steinkohle selbst abgesehen, einerseits der Einfachheit, anderseits des Umstandes halber, dass der Stickstoff doch nur zum Theil von der ursprünglichen Pflanzensubstanz abstammt, zum anderen Theil aber thierischen Resten angehörig ist.)

Da die Annahme weit berechtigter ist, die Steinkohlen als Gemenge von Kohlenstoffverbindungen wie als chemische Individuen zu betrachten, so sollen auf der Tabelle auf pag. 150 bis 152 für zwei Steinkohlen aufgestellte Strukturformeln nicht deren wirkliche Constitution ausdrücken, sondern nur zeigen, in welcher Weise deren Constitution (Formeln links) unter Annahme der kleinsten Atomanzahl, in dem Sinne gedacht werden können, wie es die Hypothese der Atomverkettung in aromatischen Verbindungen verlangt.

Als Beispiele sind aus der Tabelle pag. 107 zwei beliebige Kohlen a und f genommen und war dabei eine Wahl nur insoweit getroffen worden, als aus der Reihe eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere herausgegriffen wurde.

Die Formeln rechts sollen die Veränderung veranschaulichen, welche die getrockneten Kohlen (Formeln links) durch gelindes Erhitzen erlitten haben.

Bei Kohle a von dem einfachsten Atomverhältnisse, bei Kohle f von dem diesem nächstliegenden und bei beiden von dem wiederum nächstliegenden Kohlenwasserstoff Chrysen  $(C_{18}H_{12})$  aus, in welchem (Formeln links) einzelne Wasserstoffatome als durch  $CH_3^{\ 1}$ ) und OH ersetzt angenommen wurden; bei Kohle a ist einem der Benzolkerne ein Atom C und ein Atom O angelagert.

Die Oxydationsvorgänge sind in den Formeln rechts in der Weise versinnlicht, dass

1. die Hydroxyle (OH) jedesmal ihre Stelle behalten haben, wogegen



<sup>1)</sup> Dimethyl (Aethylwasserstoff — (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ist in den von den Kohlen eingeschlossenen Gasen enthalten. Siehe Kap. V (4).

 zunächst die Methylradikale (CH<sub>3</sub>) und dann die direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome als durch Oxydation ausgetreten angenommen sind.

Bei a (Formel rechts) ist ein einzelnes Kohlenstoffatom (oben) ausgetreten und das daran gebunden gewesene Sauerstoffatom mit den beiden nächstliegenden Kohlenstoffatomen in direkte Bindung getreten; endlich ist nach Austritt von zwei Kohlenstoffatomen (aus der Formel links — unten) ein hinzutretendes Sauerstoffatom mit den benachbarten zwei Kohlenstoffatomen in Bindung getreten.

3. Bei f sind zwei hinzutretende Sauerstoffatome als Hydroxylsauerstoff eingeführt. Die durch Strukturformeln ausgedrückten Veränderungen sind gleichsam ein anderer Ausdruck für die von Richters ermittelten Thatsachen: 1. dass der sog. disponible Wasserstoff der leichter oxydirbare ist, 2. dass die Oxydation des Kohlenstoffes bald — zumal bei niedriger Temperatur — ihre Grenze erreicht.

Die Thatsachen 1 und 2 entsprechen der an einfachen organischen Verbindungen gemachten Erfahrung: dass der Hydroxylwasserstoff, d. h. der durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebundene, weniger leicht oxydirt wird wie der direkt an Kohlenstoff gebundene oder Kohlenwasserstoffgruppen angehörige.

Die durch Strukturformeln ausgedrückten Veränderungen tragen ferner der Thatsache Rechnung, dass der Kohlenstoff des "Kernes" der Oxydation viel länger widersteht wie der Kohlenstoff, der in Form von Kohlenwasserstoffgruppen dem Kerne nur lose angeheftet ist, welcher erst bei stärkerem Angriffe (bei hoher Temperatur erfolgender trockenen Destillation) zerfällt<sup>1</sup>).

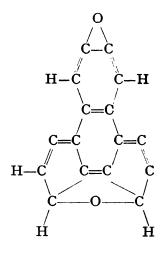
Die zunehmende Unempfindlichkeit des Kohlenstoffes der oxydirten Kohle findet in den rechtsstehenden Formeln jedes-

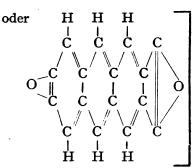
<sup>1)</sup> Dass bei der langsamen Oxydation der Steinkohle keine Kohlenwasserstoffe auftreten (Varrentrapp, Richters) ist im Kap. VII gesagt worden.

mal graphischen Ausdruck durch die engere (doppelte) Bindung, in welche diejenigen Kohlenstoffatome treten, von welchen angelagert gewesene Wasserstoffatome oder Methylgruppen durch Oxydation abgetrennt sind.

Die Aufstellung von dreimal zwei Formeln für die Kohle a zeigt übrigens, dass bei Mangel an experimenteller Stütze der Phantasie ein ziemlich weiter Spielraum gelassen ist. So wurde bei den untersten beiden Formeln von der Strukturformel des Naphthalins, bei den oberen dagegen von der Benzolformel ausgegangen.

Kohle a, getrocknet.			K	Kohle a, erhitzt.				
$C_{21}I$		$\mathrm{C_{16}H_6O_2}$						
gef.	gef. At. ber.			gef.	At.	ber.		
C = 90,05	21	90,00	C =	82,96	16	8 <b>3,4</b> 0		
H = 4,22	12	4,28	H =	2,77	6	2,60		
O = 5,73	1	<b>5,72</b>	0 =	14,27	<b>2</b>	14,00		
	O							
	C C			,C	) (			
C-C				$\mathbf{c}_{\mathbf{c}}$	- <b>c</b> ′′			
н—С	C	—Н	Н	<b>−c</b> (	<b>C</b> —:	Н		
CH <sub>3</sub>	C=C	CH <sub>3</sub>	C		-c\_	C		
C—C	C-	<b>−C</b>	, , ,			, , ,		
H C=C	C=C ( C=	EC H	H-C	C	= C )(	C—H		
H		H	$\mathbf{H}^{'}$	-		H		





Konie i. getrocknet.					
$C_{20}H_{14}O_2$					
gef.	At.	ber.			
C = 83,70	20	83,91			
H = 4.98	14	4,90			
0 = 11,32	<b>2</b>	11,19			

gegli	üht.				
$\mathrm{C_{18}H_{8}O_{4}}$					
At.					
18	75,00				
8	2,77				
4	22,13				
	I <sub>8</sub> O <sub>4</sub> At. 18 8				

Nach der alten Annahme (um nicht zu sagen "Hypothese"), wonach die Kohlen Gemenge sein sollen von reinem (freien) Kohlenstoff mit "Bitumen", müsste bei Behandlung von Steinkohle mit Salpetersäure der als solcher schwer angreifbare Kohlenstoff (wie wir ihn im Diamant und — wenn auch in minderem Grade — im Graphit kennen) zurückbleiben. Das ist aber nicht der Fall. Die Braunkohle löst sich beim Behandeln mit Salpetersäure vollständig und Steinkohle hinterlässt bei gleicher Behandlung einen zwar kohlenstoffreichen, aber immer noch Wasserstoff enthaltenden Rückstand — ein Gemenge von nitrirten Produkten mit humusartigen Körpern¹). Beiläufig bemerkt sind auch bei noch so hoher Temperatur erzeugte Cokes noch immer wasserstoff- und sauerstoffhaltig.

Der Sprung von der Steinkohle, welche freien Kohlenstoff nicht enthält, zum Graphit oder Diamant ist ein so grosser, dass die Bildung letzterer beiden Körper, wenn diese, wie Liebig annimmt, die Endprodukte einer kohligen Vermoderung sein sollten, unter ganz eigenthümlichen und anderen Bedingungen erfolgt sein muss, wie die der Kohlen.

<sup>1)</sup> Vergl. Guignet, Compt. rend T. 88. p. 592 (d. Buch p. 72).

Wenn auch die Cellulose<sup>1</sup>), wie man heute annimmt, eine Art Alkoholderivat ist, so steht dem doch die Annahme nicht entgegen, dass bei dem Verkohlungsprozess die Bindungsweise der aromatischen Korper eintritt. Als Beispiel solcher Art führt Baltzer das bei der trockenen Destillation des Holzes entstehende Aceton an, welches mit Schwefelsäure behandelt in das Benzolderivat Aesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  übergeht und durch vollständige Oxydation in Trimerinsäure,  $C_6H_3(COOH)_3$  übergeführt werden kann.

Einen weit einfacheren hierhergehörigen Fall bietet die Bildung des Benzols ( $C_6H_6$ ) aus dem Acetylen  $C_2H_2$ . Letzteres nämlich, welches durch direkte Vereinigung der Elemente entsteht, verwandelt sich durch starkes Erhitzen im geschlossenen Raume in Polymere, und zwar vorzugsweise im Triacetylen, d. i. Benzol. Es vereinigen sich 3 Molekülen Acetylen, wobei die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in die zweifache übergeht, wie aus folgender Darstellung zu ersehen:

(Es versteht sich, dass an vorstehenden beiden Beispielen nur die theoretische Möglichkeit solcher Umbildungen gezeigt werden soll.)

Umgekehrt liefern Körper der aromatischen Reihe Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper — z. B. bei der trockenen Destillation.

Der Verkohlungsprozess unterscheidet sich von dem der trockenen Destillation durch den niedrigen Temperaturgrad,

<sup>1)</sup> Von der Cellulose, oder vielmehr darunter mitverstandenen Pflanzenbestandtheilen wird noch weiter unten die Rede sein

bei welchem sich jener vollzieht. Im ersten Falle betheiligen sich nur die extraradikalen Atome oder Atomgruppen an der Zersetzung, im zweiten dagegen das Radikal, der Kern ebenfalls.

Dass der Faktor der hohen Temperatur bei der natürlichen Verkohlung in gewissem Grade durch die Zeit ersetzt werden kann, ist wegen der beiden Prozessen gemeinsamen Zersetzungsprodukte<sup>1</sup>) anzunehmen.

Dass der langsame Vermoderungsprozess noch jetzt in stetigem Fortschreiten begriffen ist, also die früher als ein Fertiges angesehenen Kohlen noch in voller Umwandlung begriffen sind, beweist das Vorhandensein der im Kapitel V (4) besprochenen Grubengase und die von den Kohlen eingeschlossenen Gase; nicht minder auch die grossen Unterschiede in der Zusammensetzung der übereinander gelagerten Kohlen verschiedenen Alters.

So sehr wir auch der genaueren Erkenntniss der mannigfachen Vorgänge, durch welche die Kohlen aus den Bestandtheilen der lebenden Pflanzen gebildet worden sind oder noch gebildet werden, noch ermangeln, so ist doch, wie aus den vorstehenden Betrachtungen ersichtlich, der Weg dahin zu gelangen ein insoweit vorgezeigter, um den denselben beschreitenden theoretischen Chemiker (und Organiker), wenn auch nicht sobald eine reiche Ernte, so doch Früchte erhoffen zu lassen, welche als wichtige Errungenschaften gleich sehr der organischen Chemie wie der Geologie zu Gute kommen müssen.

So wenig belehrend resp. befriedigend im Grunde auch die bis heute vorliegenden (namentlich älteren) Beobachtungen und Versuche über Kohlenbildung aus lebenden Pflanzen oder Pflanzenbestandtheilen sind, so nothwendig muss es doch angesichts der theoretischen Schwierigkeiten und des Mangels an analytischen Hilfsmitteln erscheinen, direkte Versuche unter mannigfacher Abänderung der Bedingungen anzustellen, um über die

<sup>1)</sup> Hauptsächlich Methylwasserstoff und Homologe desselben wie Aethylwasserstoff, ferner die kohlenstoffreichsten Glieder der Paratfinreihe.

Bildung der Kohlen, und namentlich der Steinkohle, mehr und mehr Klarheit zu gewinnen.

Göppert hat gesehen, dass grobes Tuch, welches den Ueberzug eines Cylinders in einer Tuchfabrik bildete, durch fortgesetzte Einwirkung heisser Wasserdämpfe "in eine glänzend schwarze steinkohlenartige Masse von muscheligem Bruch umgewandelt worden war". Durch diese Beobachtung veranlasst, setzte Göppert verschiedene Pflanzentheile mit Wasser in Büchsen ein und erwärmte 5 Monate lang auf 60—80°, wodurch die Pflanzentheile in eine braunkohlenartige Masse verwandelt worden waren (welche nicht weiter untersucht worden zu sein scheint).

Ohne Wasser hat Göppert Pflanzentheile und Stärkemehl in zugeschmolzenen Glasröhren oder hermetisch verschlossenen Büchsen 2, 5 und 7 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur und im Digestorium stehen gelassen, wonach Bräunung in verschiedenem Grade eingetreten war.

So primitiv die gedachten Versuche auch gewesen sind, so durfte doch Göppert mit grösserem Rechte daraus den Schluss ziehen: dass nicht nur Braunkohle, sondern auch Schwarzkohle auf nassem Wege und in unverhältnissmässig kurzer Zeit sich zu bilden vermag, als Andere noch nach ihm annehmen, dass höhere Temperaturen bei der Kohlenbildung mitgewirkt haben. Die die Kohlen zunächst umgebenden Schieferthone zeigen in ihrer Beschaffenheit keinerlei Spuren einer stattgehabten stärkeren Erhitzung, und ist eine solche auch durch die grosse Menge flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, welche die Kohlen beim Erhitzen abgeben, ausgeschlossen.

Von direktem Interesse für die Genesis der Steinkohle können sonach die Versuche von Cagniard-Latour<sup>1</sup>) und Violette<sup>2</sup>) nicht sein, so interessant auch deren Versuchsresultate an sich auch sein mögen.

<sup>1)</sup> Instit. 1850. 214 u. 253.

<sup>2)</sup> Ann. ch. phys. [3] XXXII, 304; J. f. pr. Ch. 54, 313.

Cagniard-Latour erhielt durch Erhitzen verschiedener getrockneter Holzarten in geschlossenen Röhren (bei 360°) schwarze oder röthliche Flüssigkeiten, welche zu schwarzen "der Backkohle ähnlichen Massen" erstarrten, und bei gleicher Behandlung von Sykomorenholz, welches mit dem halben Gewicht Wasser gemischt war, eine steinkohlenähnliche Substanz.

Violette erhielt beim trockenen Erhitzen von Faulbaumholz in verschlossenen Gefässen:

bei 160-200° Rothkohle

- " 220—280° schwarze Kohle mit noch Holzstruktur
- " 300-320° geschmolzene blasige, und
- , 340° dichtgeflossene Masse.

Die Kohlenausbeute betrug:

bei  $160^{\circ} = 97.4^{\circ}/_{\circ}$ 

 $240^{\circ} = 83.0$  ,

 $340^{\circ} = 79.1$ 

Die Zusammensetzung der kohligen Rückstände war:

			C	$\mathbf{H}$	Ο	Asche
erhalten	bei	160°:	49,02	5,30	45,53	0,15
, ,,	,,	$240^{\circ}$ :	67,13	5,17	25,92	1,77
,,	,,	3400:	77,07	4,70	14,04	3,84

Baroulier<sup>1</sup>) umgab verschiedene Pflanzentheile mit feuchtem Thon und erhitzte einige Zeit bei 200—300°, und soll auf diese Weise Produkte erhalten haben, welche gewissen Kohlensorten glichen.

(Die Annahme Werner's und mehrerer seiner Schüler, dass Schwefelsäure die Verkohlung bewirkt habe, soll als Kuriosum beiläufig erwähnt sein.)

Nach längerem Zeitraum begegnen wir wieder einer die Steinkohlenbildung betreffenden Veröffentlichung im Jahre 1879. Es ist dies eine im Band 88 der Comptes rendus (p. 1048 ff.)

Coal, its history and uses, edited by Prof. Thorpe. p. 177. (London Macmillan and Co 1878.) Quelle daselbst nicht angegeben.

veröffentlichte Denkschrift Frémy's: "Untersuchungen über die Bildung der Steinkohle").

Frémy rekapitulirt darin zunächst die Ergebnisse seiner früheren Arbeiten über Pflanzenbestandtheile, spricht von den gummi- und schleimartigen Körpern, welche unter dem Einflusse eines Fermentes oder Reagens auf Körper entstehen, welche sämmtlich aus der von ihm "Pektose" genannten Materie hervorgehen, spricht dann von den verschiedenen Arten isomerer Cellulosen, welche man früher unter dem allgemeinen Begriff "Cellulose" zusammengefasst hat, und endlich von dem die Cellulose begleitenden, aber von dieser nach Zusammensetzung und Verhalten verschiedenen Körper, — der "Vasculose", über welche er in Gemeinschaft mit M. Urbain eine Arbeit veröffentlichen wollte.

Die Vasculose ist es, welche je nach vorhandener Menge die physikalischen Eigenschaften der Hölzer bedingt; Eichenholz enthält 30%, Nussschale 50% Vasculose. Die Vasculose ist es, welche die Holzfaser verbindet und von ihrer Löslichkeit in kaustischen Alkalien wird bei der Fabrikation des "Holzstoffes" (zur Isolirung der Holzfaser) Anwendung gemacht.

"Cutose" nennt Frémy die widerstandsfähigere und daher die inneren Pflanzengebilde schützende Substanz, welche die Epidermis ausmacht.

Frémy erinnert an die von ihm ermittelte Thatsache, dass Gummi kein neutraler Körper, sondern ein Kalksalz ist, dass das Chlorophyll seine grüne Farbe dem Vorhandensein eines Kalisalzes verdankt, und erwähnt einer (noch zu veröffentlichenden?) überaus einfachen Methode zur Trennung der Bestandtheile der komplizirtesten Pflanzengebilde.

Bei seinen "synthetischen" Versuchen über Steinkohlenbildung schlug Frémy zwar insoweit den gleichen Weg ein wie frühere Experimentatoren, indem er die Pflanzensubstanz unter Druck, d. h. im geschlossenen Rohre zwischen 200 und

<sup>1)</sup> Eine wörtliche Uebersetzung (v. C. Zincken) findet sich im Jahrgang 1879 d. Berg- u. Hüttenm. Ztg. pag. 341 ff.

300° erhitzte, doch verdienen seine Versuche vor Allem deshalb weit grössere Beachtung, weil sie, im Gegensatze zu den älteren, darauf gerichtet sind, das verschiedene Verhalten der näheren Bestandtheile des Pflanzenkörpers kennen zu lernen.

In vorerwähnter Weise erhitzt erlitten aus Cellulose, Vasculose und Cutose bestehende Gewebstheile zwar eine tiefgreifende Aenderung, indem sie schwarz und brüchig wurden, dann aber beim Erhitzen Wasser, saure Dämpfe, Gase und Theer entwickelten, hierbei jedoch keine Schmelzung erlitten, sondern einen ungeschmolzenen Rückstand von der Struktur der ursprünglichen Substanz hinterliessen. Das Umwandlungsprodukt erinnerte sonach in Nichts an Steinkohle.

Anders dagegen verhielten sich Pflanzenstoffe wie Zucker, Stärkemehl, Gummiarten, Chlorophyll, sowie die das letztere begleitenden fett- und harzartigen Körper. Alle vorgenannten Pflanzenstoffe hinterliessen bei gleicher Behandlung schwarze, glänzende, durch neutrale, saure und alkalische Lösungsmittel unangreifbare Rückstände, welche sich von den kohligen Rückständen, wie sie aus Cellulose etc. erhalten worden waren, auch darin unterschieden, dass sie beim Erhitzen zur Rothgluth Wasser, Gase, Theer — aber keine sauren Dämpfe? —¹) abgaben, und einen harten, glänzenden Cokesrückstand hinterliessen — also der Steinkohle ähnlich sich verhielten.

Die nachstehend mitgetheilte prozentische Zusammensetzung der in geschlossenen Röhren erhaltenen Erhitzungsprodukte, welche Frémy "Steinkohlensubstanz" (substances houillères) nennt, lässt nach Frémy's Dafürhalten die Aehnlichkeit derselben mit Steinkohle erkennen.

				auf 1000 C		
	С	H	O	disp. I	H. geb.	
1. "Zuckersteinkohle"	66,84	4,78	28,43	18,40	53,11	
2. "Stärkesteinkohle"	68,48	4,68	26,84	19,42	48,94	
3. "Gummisteinkohle"	78.78	5.00	16.22	37.70	25.76	

Es ist dies von Frémy zwar nicht gesagt, muss aber, als höchst wahrscheinlich, angenommen werden.

Als ähnlich zusammengesetzt (wie 3) führt Frémy eine Kohle von Blanzy an, welche (aschenfrei berechnet) nach Regnault besteht aus:

auf 1000 C C H O disp. H. geb. 78,16 5,35 16,49 42,09 26,35

Die Aehnlichkeit in der prozentischen Zusammensetzung mit Steinkohle kann allenfalls für die "Gummisteinkohle" (3) zugegeben werden, und dies eben auch nur im glücklich gewählten Vergleich mit obiger Kohle von Blanzy, deren Zusammensetzung überdies eine gar nicht gewöhnliche ist. — Von einer Aehnlichkeit der Zusammensetzung von "Gummiund Stärkesteinkohle" (1 und 2) kann vollends gar keine Rede sein, denn es giebt gar keine Steinkohle, welche (wie 1 und 2) mehr gebundenen als disponiblen Wasserstoff enthält. Dies ist wohl der Fall bei Braunkohle (und zwar in den allermeisten Fällen), aber, wie gesagt, bei Steinkohle niemals.

Es ist zu bedauern, dass Frémy die Bestimmung der Cokesausbeute bei seinen "substances houillières" unterlassen hat. Voraussichtlich würde deren Ergebniss zu Ungunsten seiner Annahme ausgefallen sein, d. h. es würden sich wahrscheinlich auch bei 3 niedrigere Zahlen ergeben haben, als man sie bei wirklichen Steinkohlen jemals erhält. (Muck.)

In den Pflanzen aber, aus welchen sich die Steinkohlen gebildet haben, sind Zucker, Gummi und Stärkemehl nicht nur in grosser Menge unzweifelhaft vorhanden gewesen, sondern es können diese auch nachweislich aus den Gewebsbestandtheilen gebildet werden.

Von vorstehenden Beobachtungen und Versuchsresultaten aus ist aber noch ein weiter Schritt zu thun bis zur Erklärung der Thatsache, dass auch die in den Pflanzen vorwiegend vorhandenen organisirten (Gewebs-) Bestandtheile ihre Struktur derartig verlustig gegangen sind, wie wir dies in der Steinkohle geschehen sehen.

Frémy glaubt in folgender Weise sich diesem Ziele zu nähern:

In dem Maasse als bei Braunkohle die Holzstruktur verschwindet — also Lignit in dichte Braunkohle übergeht, oder — wie Frémy sich ausdrückt — die "Vertorfung" vorgeschritten ist, häuft sich Ulminsäure an, welche aus Vasculose entstanden ist, und deren Menge bis  $60\,\%$  der Braunkohle betragen kann.

Ulminsäure bildet nach Frémy ziemlich dicke, schwarze und glänzende Lagen neben Holzfaser inmitten fossiler Hölzer. Die Pflanzen sollen, bevor aus ihnen strukturlose Steinkohle entsteht, in Torf sich verwandeln und eben durch eine Art von "torfiger Gährung" (fermentation tourbeuse) das Verschwinden der organischen Struktur der Holzfaser bewirkt werden.

Wenn von Frémy (und dem von ihm citirten Gewährsmann M. van Thieghem) für die Annahme der "Vertorfung" auch keineswegs die Priorität in Anspruch genommen werden kann, da diese Ansicht bereits von v. Beroldingen aufgestellt worden ist, und seitdem zahlreiche Vertreter gefunden hat, so gewinnt sie doch erneutes Interesse durch nachstehend zu beschreibende Versuche Frémy's, welche der Vertorfungstheorie in etwa als experimentelle Stütze dienen könnten.

Frémy hat auf verschiedene Weise gewonnene Ulminsäure zu seinen Versuchen verwandt, und zwar:

- 1. Ulminsäure aus Torf,
- 2. Zuckerhuminsäure,
- 3. Ulminsäure aus Vasculose (durch Behandeln mit Alkalien gewonnen).

In verschlossenen Röhren erhitzt gaben alle drei Ulminsäuren durch Lösungsmittel unangreifbare Produkte von folgender Zusammensetzung:

auf 1000 C

"Steinkohle" aus Ulminsäure C H O disp. H geb.

1. nach 24stündiger Erhitzung 67,48 5,84 26,68 37,20 49,34

2. " 72 " " 71,72 5,03 23,25 29,70 40,43

3. " 120 " " 76,06 4,99 18,95 34,47 31,18

4. "Steinkohle" aus Ulmin-

säure der Vasculose . . 76,43 5,31 18,26 39,64 29,81

(Die Zuckerhuminsäure verhielt sich wie die Torfulminsäure. Für die aus Vasculose gewonnene Ulminsäure ist deren Schmelzbarkeit bemerkenswerth.)

Was die Aehnlichkeit der Zusammensetzung dieser "künstlichen Steinkohlen" mit der natürlichen angeht, so ist darüber dasselbe zu sagen wie vorhin über Zucker-, Stärke- und Gummi-Steinkohle. Eine Aehnlichkeit besteht nicht für 1 und 2, da dort der gebundene gegen den disponiblen Wasserstoff überwiegt.

Vergleicht man die Analyse 3 mit den Analysen 2 und 1, so erscheint es allerdings wahrscheinlich, dass bei noch längerem Erhitzen ein noch mehr steinkohlenähnliches Produkt erhalten werden kann.

Der alkoholische, aus Chlorophyll, fettigen und harzigen Körpern bestehende und in Alkalien lösliche Extrakt von Blättern verwandelt sich durch Erhitzen unter Druck in eine schwarze, klebrige, riechende und in kaustischen Alkalien unlösliche Substanz, welche "eine evidente Aehnlichkeit mit natürlichem Bitumen besitzen."

Aus Frémy's Denkschrift ist eine — freilich auch von Andern gemachte — Bemerkung hervorzuheben, die nämlich, dass das Vorhandensein von Pflanzenabdrücken, wie sie auf der strukturlosen Steinkohle etwa sich vorfinden, nicht zum Schlusse berechtigt, dass diese und jene denselben Pflanzenbestandtheilen ihren Ursprung verdanken, wohl aber zu dem Schlusse, dass die Steinkohle einmal in plastischem Zustande sich befunden haben muss.

 $\mathsf{Digitized}\,\mathsf{by}\,Google$ 

Wenn Frémy's Denkschrift auch nach verschiedenen Seiten hin den Charakter einer "vorläufigen Mittheilung" besitzt, und die darin verheissenen detaillirten Mittheilungen noch auf sich warten lassen, so ist doch, selbst wenn man von einer Abschätzung des positiven Werthes der Frémy'schen Mittheilungen absehen will, die Thatsache allein schon eine hocherfreuliche, dass ein so namhafter, und durch seine Spezialstudien über Pflanzenbestandtheile besonders dazu berufener Chemiker wie Frémy einem so wenig kultivirten Untersuchungsgebiet, wie es die Chemie der Steinkohle ist, sein Interesse zugewendet hat, — und namentlich auch ferner zuzuwenden verspricht.

Es soll hier auch auf eine hochinteressante, wenn auch noch nicht abgeschlossene Arbeit von Th. Thomsen (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 19, p 146 ff.) aufmerksam gemacht werden. Thomsen's Arbeit betrifft einen von ihm Holzgummi genannten, bis 20 % betragenden Bestandtheil des Holzes.

Der Holzgummi Thomsen's ist ein mit Cellulose isomeres Kohlehydrat, welches mit dem von Poumarède und Figuier "Pektinsubstanz" genannten Körper identisch ist.

Die Zuhilfenahme höherer Temperaturen ist bei den besprochenen Versuchen (wie bei vielen andern zum Zweck des Studiums geologischer Prozesse angestellten) ein Nothbehelf, welcher sich durch die Unmöglichkeit rechtfertigt, bei niedrigen Temperaturen und in beliebig grossen Zeiträumen operiren zu können.

Es gilt Letzeres für die Substanz der Landpflanzen, nicht aber die der Meerespflanzen.

Die Annahme, dass diese das Material zur Steinkohlenbildung geliefert haben, erfreute sich stets grosser Unbeliebtheit bei der grossen Majorität der Geologen.

Die wesentlichsten Einwürfe, welche gegen die "Tangtheorie" — nicht geradezu abgelehnt von G. Bischof und hauptsächlich verfochten von Parrot und F. Mohr — gemacht worden sind, sind folgende:

- 1. die Unwahrscheinlichkeit, dass die Tange selbst bei grösster Ansammlung nach ihrem Absterben den Meeresgrund erreichen;
- 2. die bisher nicht geglückte Auffindung von Tangresten bei Tieflothungen, welche bislang nur unorganisches Material und thierische Reste zu Tage gefördert haben;
  - 3. die Armuth der Steinkohle an erdigen Theilen;
  - 4. das Fehlen von Meerespflanzen-, und
- 5. das sparsame Vorkommen von Meerespflanzen in der Steinkohle.

Die wesentlichsten Gegeneinwände der Tangtheoretiker die folgenden:

Gegen 1, dass der Einwurf auf eine Vermuthung gestützt sei, welche aus mangelhafter Kenntniss der Thatsachen entsprungen zu sein schiene.

Gegen 2, dass eine Entkräftung durch entgegenstehende Thatsachen immerhin noch abzuwarten sei.

Gegen 3, dass der Einwurf, mit dem zweiten in unmittelbarem Zusammenhang stehend, schon deshalb von geringer Beweiskraft sei. Des Ferneren sei zu bemerken, dass in Gaskohlenflötzen mit der allerdings im Ganzen massenhafter vorkommenden, meist aschenarmen Glanzkohle die oft sehr aschenreichen (bis 20% Asche enthaltenden) Matt- und Cannelkohlen (übergehend in Brandschiefer) wechsellagern, deren Aschengestalt nicht etwa von eingelagerten Bergmitteln, sondern von Mineralsubstanz herrühre, welche mit der Kohlensubstanz aufs Allerinnigste gemischt sei, und durch spätere Infiltration nur zum allerkleinsten Theil hineingelangt sein könne.

Gegen 4, dass das Fehlen von Meerespflanzenresten sich einfach durch die Thatsache erkläre, dass die Meerespflanzen, in abgestorbenem Zustande oder losgerissen, mit oder ohne Luftzutritt, ausserordentlich rasch der Fäulniss unterliegen und sich nach wenigen Wochen oder Monaten in eine strukturlose

Masse verwandeln, in welcher organisirte Reste gar nicht mehr zu erkennen sind 1).

Gegen 5, dass thierische Schalen oben lediglich Kalkgebilde seien, deren Verschwinden durch die bei dem Verkohlungsprozess entstehende Kohlensäure unschwer zu erklären sei.

Des Weiteren wurde noch Nachstehendes geltend gemacht:

• Die unter dem Trivialnamen "Tang" zusammengefassten Meerespflanzen (Fucaceen, Laminarien etc.), welche durch ein erstaunliches Wachsthum ausgezeichnet sind, und in gewissen Theilen des Oceans ungeheuere Flächen einnehmen, boten (und bieten) jedenfalls genug Material für die Steinkohlenbildung.

Das (vermeintliche) Verschwundensein organischer Struktur bei der Steinkohle erklärte sich nach der Meinung der Tangtheoretiker für Tang jedenfalls in ungezwungener Weise wie die für Gefässpflanzen gemachte Annahme einer Art von torfiger Gährung<sup>2</sup>), welche sich nur auf die zum Vergleich herangezogenen Thatsachen stützen kann, dass Rasentorf in grösserer

<sup>1)</sup> Lässt man die Fäulniss unter beständigem Feuchthalten der Masse verlaufen, so erhält man unter allmählicher Abnahme der Entwickelung stinkender Gase einen pflaumenmussartigen Brei, welcher unter enormer Volumenverminderung zu einer hornartigen Masse eintrocknet. Auf dieses Verhalten gründet sich die Anwendung des gefaulten Tanges als Bindemittel für Feinkohle zur Briquettefabrikation (Dr. Muck's Patent für England, Frankreich, Belgien und Amerika).

In den französischen Jodfabriken (J. Pellieux u. Kons.) lässt man ungeheuere Mengen Tang auf cementirten Terrassen faulen, sammelt den (beim Trocknen am Strand sonst verloren gehenden) absliessenden jodreichen Saft, welcher eingedickt und hierauf mit den Algen selbst der Calcination unterworfen wird.

An den Küsten der Nordsee findet man vielsach Stücke (oft von beträchtlicher Grösse) einer braunschwarzen, Erdtors gleichenden Masse. Die Substanz dieser Auswürslinge besitzt im äusseren Ansehen eine ganz auffallende Aehnlichkeit mit eingetrockneter versaulter Tangmasse.

Dr. T. J. Früh, der Verfasser einer sehr interessanten Schrift über Torf und Dopplarit (Zürich 1883) erbat sich vom Verfasser dieses Buches auf vorstehenden (in der ersten Auflage enthaltenen) Satz hin von dem in Rede stehenden "Nordseetorf", sowie von verfaultem Tang. Die Untersuchung des ersteren ergab nur Torfpflanzen und keine Tangreste.

<sup>2) —</sup> une sorte de fermentation tourbense, comme le pense notre confrère M. van Tieghem. Fremy, C. r. 84, p. 1053.

Tiefe mitunter in Pechtorf übergeht, dass ferner sowohl in Torf wie in Braunkohle Ulminsäure vorkommt, woraus Frémy "steinkohlenartige Substanz" — sehr cum grand salis zu nehmen — dargestellt hat.

(Die Zellhaut der Algen neigt sehr zur Verschleimung, und die Cuticularisirung der äusseren Schicht greift niemals weit nach innen; die Cuticula bleibt gewöhnlich dünn. Zuweilen verfliessen die dicken schleimigen Zellhäute untereinander, so dass ihre Grenzen nicht mehr zu erkennen sind, in anderen Fällen bildet eine Zellenreihe auf diese Weise eine Gallerthülle um sich, oder mehrere solche verschmelzen zu einem grösseren Gallertklumpen, in welchem die Zellschnüre eingebettet sind. [Sachs, Lehrbuch der Botanik.])

Der morphologischen Verschiedenheit der Algen von den Gefässpflanzen entspricht die chemische Verschiedenheit der näheren Bestandtheile. Die Algen sind bis jetzt noch viel weniger genau gekannt und untersucht wie die der Gefässpflanzen. Man weiss aber, dass jene neben Pflanzenfaser (im engeren Sinne) grosse Mengen Mannit und unter der allgemeinen Bezeichnung "Pektinsubstanz" zusammengefasste Substanzen, welche den Zersetzungsvorgang der Meerespflanzen als einen von dem der Landpflanzen wesentlich verschiedenen leicht verständlich erscheinen lassen.

Bei Meerespflanzen erheischen Hypothese und Experiment nicht die Zuhilfenahme von übergewaltigem Druck und hohen Temperaturgraden resp. ungeheueren Zeiträumen, um Zersetzung und Strukturvernichtung ungezwungen zu erklären oder vor sich gehen zu lassen. (Dahin zielende Versuche sind über das Anfangsstadium noch nicht hinausgekommen.

Im Jahre 1881 erschien (Leipzig, T. O. Weigel) ein höchst stattliches Werk von Paulus Friedrich Reinsch: Neue Untersuchungen über die Mikrostruktur der Steinkohle, des Carbon, der Dyas und Trias. Beiträge zur Aufhellung des Ursprungs und der Zusammensetzung dieser Mineralkörper. Reinsch gelangt auf Grund höchst mühevoller mikroskopischer Untersuchungen ebenfalls zu dem Schluss:

Die Steinkohlen stammen nicht von Landpflanzen ab.

Reinsch hält die in 1200 "untadeligen" Dünnschliffen beobachteten (auf 40 lit. Tafeln abgebildeten) Formen für Gebilde, verwandt mit den problematischen recenten cellulosefreien Pflanzengebilden (den Bakterien, dem Asterothrix u. a. dergl. Formen), welche Reinsch nur als die letzten Ausläufer ansieht einer alle Zeitalter der Erde durchlaufenden, bis in unsere Zeit hereinragenden grossen und einst mächtig entwickelten Pflanzengruppe — als einer Reihe von Lebensformen, die für ihre ganze Lebensdauer den Charakter völlig nackter Protoplasmakörper an sich tragen.

Reinsch will (bis jetzt) sieben bestimmt ausgesprochene Gruppen mit etwa 60 verschiedenen Einzelformen nachgewiesen haben. Die Menge der neben solchen aufgefundenen Spuren und Fragmente von Gefässkryptogamen hält Reinsch für verschwindend gering gegen die übrige Kohlensubstanz und veranschlagt jene für das englische und sächsische Carbon noch nicht auf 0,001 %.

Im Jahr 1882 erschien im gleichen Verlag eine Schrift von Alexander Petzholdt: Beitrag zur Kenntniss der Steinkohlenbildung nebst Kritik des Werkes von P. F. Reinsch: (s. obigen Titel).

Unter Uebergehung der doch wohl genauere Bestätigung bedürfenden Petzhold'schen Beobachtungen und Versuche, welche die Umwandlung von Holz in Braunkohle und Steinkohle durch Druckwirkung betreffen, aber, wie später gezeigt werden wird, eine geologische Bedeutung nicht besitzen, soll hier nur Einiges gesagt werden über Petzholdt's Kritik der Reinsch'schen Beobachtungen und deren Deutung — z. Th. mit des Ersteren eigenen Worten.

"Freilich wird Herr Reinsch mit mir einen harten Stand

haben<sup>1</sup>), insoferne ich als alter Mann nicht nur ziemlich konservativ bin und mir im vorliegenden Falle eine Pflanze oder ein Pflanzengebilde aus nacktem Plasma bestehend gar nicht denken kann, da ich gewöhnt bin, mit dem Begriffe von Pflanze zugleich den von Zelle nothwendig zu verbinden; sondern auch, weil unsere beiderseitigen Standpunkte in der Wissenschaft durchaus verschieden sind. (Anm. Als Beweis für diese Behauptung führe ich einfach an, dass Herr Reinsch von einer "amorphen Krystallisation" der Kieselerde sprechen kann (auf S. 1 seines Buches), während mir dieser Ausdruck als eine contradictio in adjecto (zu Deutsch "Unsinn") erscheint.)"

In Reinsch' "Plasmien" erkennt Petzholdt die schon von Hutton mit "Bitumen" bezeichneten Zersetzungsprodukte von Pflanzen, desgl. auch Reinsch's "Chroococciten". Von Reinsch's "Rhacostromien" sagt Petzholdt: "Mir will es scheinen, als wären die Pflanzen dieser Abtheilung nichts anderes als Dendriten."

In Reinsch's "Grammitoiden" erkennt Petzholdt grösstentheils vegetabilisches Markgewebe (in mehreren Abbildungen ganz bestimmt den Querschnitt des Markgewebes von Farnkraut), in Reinsch's "Trichoden" in schieferthoniges Material eingebettete ausserordentlich dünne Kohlenstreifchen, in den "Astereophragmien" wahrscheinlich Sphärosiderit und in den "Blastophragmien" endlich jedenfalls auch anorganische krystallisirte Körper.

Den Werth der Reinsch'schen Deutungen so ziemlich ganz in Frage stellend ertheilt Petzholdt Reinsch in einem Schlusswort immerhin ein Fleissprädikat und will ihm das Verdienst, Anregung zu weiterer Forschung gegeben zu haben, nicht abgesprochen haben.

In ähnlichem Sinne, aber kürzer und in milderer Form spricht sich auch v. Gümbel aus. Ebenso auch Fischer und Rüst (s. u.).

<sup>1)</sup> Von Reinsch selbst hinsichtlich seiner eigenen Arbeiten gebrauchte Worte.

Bemerkenswerth ist, dass Petzholdt sich als Anhänger der Tangtheorie bekennt, und bezüglich der Landpflanzentheorie u. A. auf S. 26 s. Schrift sagt:

"— in Wirklichkeit finden sich unzweifelhafte Reste von Landpflanzen in der dichten, reinen Steinkohlenmasse in nur sehr beschränktem Maasse und nur unter ganz besonderen Umständen."

Das Ebengesagte ist immer eines der hauptsächlichsten Argumente der Tangtheoretiker gegen die Landpflanzentheorie gewesen. Anknüpfend hieran kommt nunmehr die neueste Arbeit v. Gümbel's zur Besprechung, welche einen vorläufigen Abschluss in der Forschung über Entstehung der Steinkohle jedenfalls insoferne bildet, als dadurch der Tangtheorie für immer der Boden entzogen ist 1).

Die Dünnschliffmethode liess Fischer und Rüst bei ihren Untersuchungen über das mikroskopische und optische Verhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe, Harze und Kohlen<sup>2</sup>) über den Nachweis dürftiger Spuren von Texturresten nicht hinauskommen, und veranlasste Reinsch (s. o.) zu falscher Deutung bekannter Pflanzenreste. v. Gümbel bediente sich bei seinen Untersuchungen über die Texturverhältnisse der Mineralkohlen einer ursprünglich von F. Schulze herrührenden

Muck.

<sup>1)</sup> Ich darf nicht versehlen, zur Begründung des totalen Widerspruches, welcher zwischen meinen jetzigen Auslassungen über die Tangtheorie und über Reinsch einerseits und den in den betreffenden Auslassungen in der ersten Auflage dieses Buches (Nachtrag 1, S. 130—134) anderseits besteht, mich zu äussern.

Damals keineswegs überzeugt von der Haltlosigkeit der Tangtheorie, wie ich es heute bin, und damals noch Gegner der jede andere ausschliessenden Landpflanzentheorie, wie ich es heute nicht mehr bin und sein kann — unter diesen Umständen kamen mir Reinsch' angebliche Forschungsresultate sozusagen prinzipiell gelegen. Die Eiligkeit des Druckes bedingte Eiligkeit des Studiums des Reinsch'schen Werkes, und ich stelle nicht in Abrede, durch die verblüffende Sicherheit der Reinsch'schen Darlegungen zu einer günstigen Voreingenommenheit gelangt zu sein, welche zu beklagen ich bald genug Veranlassung fand.

<sup>2)</sup> Groth's Ztschr. f. Krystallogr. u. Min. Bd. VII, S. 209, 1882.

quasi "Macerationsmethode" mit zunächst oxydirenden Agentien (Kaliumchlorat und Salpetersäure), welche er jedoch dahin abänderte, dass er aus dem Rückstand von der oxydirenden Behandlung die störend wirkende, braune dunkeltärbende Substanz nicht gänzlich (wie Schulze) mit Ammoniak, welches eine weiter gehende Zerstörung bewirkt, behandelte, sondern nur theilweise mit Alkohol entfernte.

Bei gewissen Kohlensorten, welche der Einwirkung oxydirender Agentien mehr oder weniger hartnäckig widerstehen, (wie Anthracite) bediente sich v. Gümbel der langsamen theilweisen Einäscherung, um auch bei dieser Behandlung zu den für die mikroskopische Untersuchung geeigneten Objekten zu gelangen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten der Methode, wie sie im Original genauer beschrieben sind, muss auf dieses verwiesen werden. Die Ergebnisse der v. Gümbel'schen Untersuchungen, soweit sie sich auf die Charakterisirung der einzelnen Kohlenarten beziehen, sind bereits in dem betr. Abschnitt dieses Buches mitgetheilt, und es sollen in Nachfolgendem nur mehr noch die allgemeinen und hauptsächlichsten Resultate mitgetheilt werden, wie sie v. Gümbel selbst im Schlusstheil seiner bewundernswürdigen Abhandlung zusammenfasst. Es wird dies unter Voranstellung zweier Hauptsätze geschehen, welchen näher erläuternde Bemerkungen folgen.

I. In der echten Flötzsteinkohle ist die organische Struktur der ihr zu Grunde liegenden Pflanzen in durch und durch erkennbarer Form erhalten.

Diese in ihrer ursprünglichen Form erhalten gebliebenen Pflanzentrümmer befinden sich innerhalb einer anfänglich in Lösung gewesenen und dann in unlöslichen Zustand übergegangenen humin- oder ulminartigen Masse (Carbohumin), so dass das Ganze als amorph und scheinbar texturlos erscheint. Diesen Vorgang "der Aufnahme ursprünglich löslicher kohliger Materie und der Ablagerung derselben in fester, nach und nach erhärtender Masse" bezeichnet v. Gümbel als "Inkohlungsprozes", welcher sich in der Weise eines Versteinerungs-

prozesses (Verkieselung etc. etc.) — aber durch die huminartige Substanz — vollzog.

Die ungleiche Widerstandsfähigkeit¹) der verschiedenen Substanzen, aus denen die Kohle zusammengesetzt ist, beweist das Vorhandensein verschiedenartiger kohliger Stoffe, welche überdies durch mineralische Einschwemmungen oder Infiltrationen theils mehr, theils weniger nach weiteren Umbildungen durch chemische Veränderungen entzogen wurden, oder auch umgekehrt durch ebensolche in verschiedener Weise verändert worden sind.

Das (allerdings untergeordnetere) Vorkommen wirklich texturloser Kohlenmasse, nicht nur in der Kohle selbst, sondern auch in Spalten und Klüften, lässt keine andere Erklärung zu als die: Dass "Inkohlungssubstanz" aus cirkulirenden Wassern abgesetzt — also auf völlig allochthonem Wege sich gebildet hat, im Gegensatz zu gewissen Kohlenablagerungen, über deren autochthone Bildung ebensowenig Zweifel bestehen kann.

Die grosse Ungleichartigkeit mancher Flötzkörper, wie sie an verschiedenen Stellen dieses Buches bereits besprochen wurde, ist auf wechselnde Verhältnisse zurückzuführen, unter denen die Kohlenbildung erfolgt ist, und zwar, wie v. Gümbel ausführt:

- "auf die ursprüngliche Verschiedenheit der Pflanzenarten und -Theile, aus deren Anhäufung die Kohle hervorgegangen ist.
- 2. auf den in chemischer und mechanischer Beziehung verschiedenen Zustand, in welchem die Pflanzensubstanzen zur Betheiligung an der Zusammensetzung der Steinkohle gelangten, und
- auf die Verschiedenartigkeit der äusseren Verhältnisse, unter welchen sich die Umbildung der Pflanzensubstanz in Mineralkohle vollzog, wobei<sup>2</sup>) die mehr oder weniger be-

<sup>1)</sup> Gegen chemische Agentien.

<sup>2)</sup> Nächst dem vorhin schon besprochenen Einfluss der Mineralbestandtheile.

schränkte Einwirkung der Luft, das Entziehen von Wasser, das Austrocknen, der Einfluss der Oberflächenwärme, die Dauer der die Umbildung befördernden Umstände, die Mächtigkeit der angehäuften Pflanzenstoffe unter Anderem besonders in Betracht zu ziehen sein möchten."

II. Die Ausbildung und Umänderung von angehäuften Pflanzen durch den Akt der "Inkohlung" ging ohne wesentlichen Einfluss von grossem Druck und hohem Wärmegrad vor sich.

Der geringe Grad von Zusammendrückung und Deformation, wie sie in den Pflanzengeweben aller Kohlenflötze wahrgenommen werden können, beweist, dass grossartige Komprimirungen un dentsprechende Raumreduktionen, (wie sie von Vielen auf das 25 bis 30 fache angenommen wird)<sup>2</sup>) nicht stattgefunden haben können. Es wird dies u. A. bewiesen durch das Vorkommen dichtester Glanzkohle in der Rinde aufrecht stehender Stämme, sowie auch von Flötzen des noch dichteren Anthracits in den obersten Schichtenlagen.

Der nicht zu leugnende Einfluss grosser Mächtigkeit der Ueberdeckung von Kohlenlagern macht sich nicht durch einen übergewaltig zu denkenden Druck geltend, sondern durch den Durchlässigkeitsgrad der überlagernden Schichten für Luft und Feuchtigkeit.

Ein noch weiteres Eingehen auf den von Anfang bis zu Ende hochinteressanten Inhalt der v. Gümbel'schen Schrift—so sehr derselbe auch dazu verlockt—würde über Zweck und Ziel dieses Stückes unschwer hinausgehen. Zum Schluss sei nur noch der rein geologische Standpunkt v. Gümbel's betreffs der Ablagerung der Steinkohle noch Art und Ort kurz dargelegt.

Er sieht die Kohlenflötze im Grossen und Allgemeinen als autochthones Erzeugniss abgestorbener, zerfallener und zer-



<sup>1)</sup> Versuche, welche v. Bauschinger auf v. Gümbel's Veranlassung mit Torf angestellt hat, ergaben bei einem Druck von 20000 Atm. eine Kompression von noch nicht auf ein Zehntel.

setzter Pflanzentheile an. Er giebt die wesentliche Mitbetheiligung von stellenweisen Einschwemmungen (— also allochthoner Bildung —) zwar ebenso zu wie die vor Augen liegende verschiedene (all- und autochthone) Entstehungsweise von Torf, erkennt derselben aber — sich im Widerspruch setzend zu der besonders von Grand Eury vertretenen Ansicht — nur eine untergeordnete quantitative Bedeutung zu.

Die Steinkohlenformation ist in ihren Hauptrepräsentanten nur nach ihrer hauptsächlichsten Ausbreitung zu betrachten als eine Inlandsbildung auf weitausgedehnten Niederungen. Die darauf üppig wuchernden Sumpfpflanzen lieferten in erster Linie das Material zur Kohlenbildung, und demnächst die Anschwemmungen zertrümmerter und zerfallener Pflanzenstoffe von benachbarten mit reichlicher waldähnlicher Vegetation bedeckter Anhöhen und Bergen.

Das Vorkommen mariner Thierreste in den den Kohlenflötzen zwischengelagerten Schichten erklärt sich durch Einbrüche und Hochfluthen des Meeres in die demselben justnahegelegenen festländischen Niederungen.

Da nach den vorigen Darlegungen höhere Wärmegrade und hoher Druck (wie sie Frémy bei seinen früher mitgetheilten Versuchen zu Hilfe nahm) keineswegs als nothwendige Bedingungen der Entstehung dichter Mineralkohle angesehen werden dürfen 1), so sieht man sich noch immer vor die noch ungelöste Frage gestellt:

Wie ist aus Pflanzensubstanz — und namentlich Holzfaser -- Steinkohle entstanden, und welche sind die Agentien, durch welche die unzweifelhaft stattgehabte Verflüssigung der Cellulose ersetzt ist?

<sup>1)</sup> Zu welchen Schlüssen ganz unabhängig von v. Gümbel und ganz gleichzeitig Dr. P. J. Früh gelangt ist. (Vergl. dessen früher bereits angeführte Schrift über Torf und Dopplerit.)

Im Jahre 1850 machte Mitscherlich der Akademie Mittheilung von der Gährungsfähigkeit der Cellulose. Mitscherlich fand, dass Kartoffelscheiben in Wasser gebracht unter günstigen (namentlich Temperatur) Bedingungen eine Zersetzung erleiden unter endlichem Verschwinden der Cellukose, aber Intaktbleiben der Stärkemehlkörner. Neue Kartoffelscheiben, in die filtrirte Flüssigkeit gebracht, erleiden eine viel raschere Zersetzung als die zuerst in Wasser gebrachten u. s. w. Die aktive Flüssigkeit enthält (nach M.) keine Spur von Pilzen, ist aber von "Vibrionen" erfüllt, welche "möglicherweise die Ursache des Phänomens sind".

15 Jahre später entdeckte Trécul im Verfolg von Untersuchungen über die Milchsaftgefässe – diese Organe durch Maceration isolirend – in der Umgebung und im Innern dieser Gefässe amylumhaltige Körperchen, welche er Amylobakter nannte und der Form nach in drei Arten schied. (Diese Körper sollen in den Gefässen und Zellen durch eine direkte Transformation des Protoplasma entstehen.)

Drei Jahre nachher stellte van Tieghem fest, dass Trécul's drei Amylobakter nichts Anderes sind, als Entwickelungsformen ein und desselben Bacillus, dessen Entwickelung er von der Spore bis zu wieder neuen Sporen verfolgt hatte und Bacillus Amylobakter nannte.

Mit Uebergehung der Einzelheiten der in Compt. rend. T. 88, (1879) pag. 205 ff. veröffentlichten Abhandlung van Tieghem's über "Cellulosegährung" möge hier ein die van Tieghem'schen Forschungsresultate kurz resumirender Passus citirt sein aus dem im Jahre 1885 erschienenen klassischen Werk A. de Bary's: "Vorlesungen über Bacterien" (pag. 79/80).

"Der Amylobakter ist, wie van Tieghem gezeigt hat, "bevorzugt thätig bei Zersetzung faulender Pflanzentheile, "indem er die Cellulose der Zellmembran zerstört. Er "greift allerdings nicht jede Zellmembran an; nicht z. B. ver-"korkte Membranen, Bastfasern, untergetaucht wachsende "Wasserpflanzen, Moose, viele Pilze; vielmehr vorzugsweise "die Membranen fleischiger, saftiger Gewebe wie Laub, Kraut, "Rinde, Knollen von Landpflanzen, weicheres Holz u. s. f. "Und zwar zersetzt er hierbei zunächst mittelst eines ausge-"schiedenen diastatischen Enzyms die Cellulose in Dextrin "und Glykose, welche dann die Buttersäuregährung erleidet. "Die meisten Stärkekörner werden von ihm nicht angegriffen, "wohl aber Kleister und lösliche Stärke. Die Maceration und "Zerstörung nassgehaltener Pflanzentheile ist daher zum "guten Theil sein Werk, auch in Fällen, welche in die mensch-"liche Oekonomie eingreifen, wie die Maceration, nasse "Röstung von Hanf, Flachs und anderen Textilpflanzen zur "Gewinnung der Bastfasern, oder die Nassfäule schlechter "Kartoffeln nach Reinke und Berthold. Nach van Tieg-"hem würde dem Amylobakter bei der Ernährung der Wie-"derkäuer eine hervorragende Leistung zukommen, indem "er in den Pansen dieser Thiere vegetirt und die Cellulose "des Futters in lösliche resorptionsfähige Zersetzungsprodukte "spaltet.

(NB.) "Van Tieghem hat ferner gezeigt oder wahr"scheinlich gemacht, dass der Amylobakter min"destens seit der Steinkohlenperiode als Cellulo se"zerstörer thätig ist. Fossile Pflanzentheile, welche
"in mehr oder minder macerirtem Zustande ver"kieselt sind, lassen auf Dünnschliffen dieselbe Pro"gression der Zellwandzerstörung erkennen, welche
"bei der Maceration jetztlebender beobachtet wird;
"und dabei die verkieselten Reste eines Bakterium,
"welches van Tieghem mit B. Amylobakter identi"fizirt."

1881 trat wiederum Tappeiner mit einer Abhandlung hervor, deren Gegenstand mit dem uns hier interessirenden bei oberflächlicher Betrachtung wenig oder nichts zu thun zu haben für denselben jedoch von prinzipiell ungeheuerer Bedeutung zu sein schien.

Tappeiner beschäftigte sich zuerst mit den Darmgasen der Pflanzenfresser als Produkten der bislang ganz räthselhaften Auflösungsprozesse der Cellulose (als Sumpfgasgährung etc.), um bald zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass diese Gährungsvorgänge auf die Thätigkeit von Spaltpilzen zurückzuführen seien. Die Resultate fortgesetzter Versuche über Cellulosegährung sind ebenfalls in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft (1882, pag. 999, 1883, pag. 1734) und der Zeitschrift für Biologie (20, 51—134) niedergelegt.

Die Untersuchungen Tappeiners spielen in ihrem weiteren Verlauf ganz auf das bakteriologische Gebiet über und führen Tappeiner geradezu auf die Frage nach dem Vorkommen der Cellulosegährung in der Natur und liess ihn Versuche anstellen über die Sumpfgasgährung im Schlamm der Teiche, Sümpfe und Kloaken. Aus dem Resumé der bis 1883 erschienenen Arbeiten Tappeiners sei nur der eine oder andere Satz und der Schlusspassus herausgegriffen: (XVI. pag. 1774).

"Im Schlamm kommen Organismen vor, welche nicht "bloss Cellulose, sondern auch Eiweiss oder diesem nahe"stehende Körper zu Kohlensäure und Grubengas zu ver"gähren vermögen.

"Es genügen kleine Quantitäten von eiweissartigen Kör"pern, um eine wochenlange Gasentwickelung zu unterhalten.
"Solche Mengen von Proteinsubstanzen sind sicherlich auch
"in den Pflanzenresten oder den Leichen der Wasserthiere,
"welche die organische Masse des Schlammes bilden, ent"halten.

(Schluss): "Ich werde mich bei Fortsetzung der Unter"suchung dieser Eiweissgährung und der Gährung im Schlamm
"selbst, um fremdes Arbeitsgebiet nicht zu streifen, in dieser
"Beziehung vorderhand mit der Konstatirung der Bildung
"toxischer Substanzen begnügen."

Hoppe-Seyler hat die interessante Frage der Cellulose-Gährung mit grosser Energie wieder aufgenommen. Zeugniss davon legen ab seine beiden Abhandlungen<sup>1</sup>): Ueber Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure. (I. Ueber das Vorkommen der Entwickelung von Methan und Kohlensäure im wasserhaltigen Erdboden, und II. Der Zerfall der Cellulose durch Gährung unter Bildung von Methan und Kohlensäure und die Erscheinungen, welche dieser Prozess veranlasst.)

Verfasser des Buches würde eingehender darüber referiren, wenn nicht das Endresultat in Bezug auf das speziell hier in Frage kommende ein durchaus negatives wäre.

Im zweiten Theil, welcher von den eigenen Experimental-Untersuchungen Hoppe-Seyler's handelt, referirt derselbe (in ähnlicher, aber natürlich weit eingehenderer Weise als es vorstehend geschehen ist) über die Beobachtungen Mitscherlich's, van Tieghem's, Tappeiner's u. Anderer. Hoppe-Seyler bestätigt, dass in der That die von van Tieghem bezeichnete Spaltpilzform — der Amylobakter — es ist, welcher die Gährung der Cellulose bewirkt, stellt aber fest, dass CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> die alleinigen Produkte dieser Gährung sind, und keinerlei weitere wesentliche Nebenprodukte dabei gebildet werden.

Hoppe-Seyler fand bei seinen mit reiner Papierfaser angestellten Versuchen, dass die Farbe des Papiers wie der Flüssigkeit ganz "farblos geblieben ist", und findet so festgestellt, dass der Gährung sprozess der Cellulose, bei welchem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gebildet wird, mit dem Prozess der Bildung von Huminsubstanz, Torf, Braunkohle in keinem erkennbaren Zusammenhang steht.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. X (1886) H. 3 u. 5.

In der prozentischen Zusammensetzung weichen die Steinkohlen der älteren und jüngeren Formation sehr viel weniger von einander ab, wie irgendwelche Steinkohle von irgendwelcher Braunkohle (oder gar von Torf).

Der Kohlenstoffgehalt der letzeren ist stets viel niedriger und der Sauerstoffgehalt stets viel höher wie der der Steinkohlen, so zwar, dass das Maximum des Kohlenstoffes in Braunkohlen das Minimum desselben in Steinkohlen niemals erreicht, und das Minimum des Sauerstoffes in Braunkohle immer noch bedeutender ist als das Maximum desselben in Steinkohle<sup>1</sup>).

Steinkohle enthält stets mehr sogen. disponiblen Wasserstoff als sog. gebundenen. Wo der gebundene dem disponiblen gleichkommt oder gegen diesen gar überwiegt, liegt sicher immer eine verwitterte Steinkohle vor. Siehe Kap. VII. — Braunkohle dagegen enthält in der Mehrzahl der Fälle mehr gebundenen Wasserstoff, und der disponible überwiegt nur bei den älteren und dichteren Varietäten. (Vergl. obigen Einwand gegen Frémy's "künstliche Steinkohle".)

Als unterscheidendes Merkmal zwischen Stein- und Braunkohle hat nach P. Kremers (Pogg. Ann. 84, 77) deren Verhalten bei trockener Destillation zu gelten. Das Destillationsprodukt der Steinkohlen ist stets ammoniakalisch, das der Braunkohlen hingegen enthält neben essigsaurem Ammon freie Essigsäure. (Das Auftreten der letzteren würde, weil Holzfaser bei der trockenen Destillation Essigsäure liefert, das Vorhandensein unveränderter Holzfaser in der Braunkohle beweisen, wenn nicht auch Huminsubstanz ebenfalls Essigsäure bei der trockenen Destillation lieferte [G. Bischof, Lehrb. d. chem. und phys. Geologie II. Aufl. Bd. I. p. 754.]. Es sollen jedoch auch Braunkohlen vorkommen, welche ammoniakalisches Destillat geben. Als einen Fall solcher Art führt z. B. Zincken (Physiographie der Braunkohle, Ergänzungsband pag. 1) eine Braunkohle des

Es ist selbstverständlich nur von trockener und aschenfrei berechneter Substanz die Rede.

Digitized by Google

Monte Bomboli an. Es steht dahin, ob in Fällen dieser Art nicht eine mehr als gewöhnliche Anhäufung thierischer Reste daran Schuld trägt.)

Die Kreidekohle von Simyrols in Frankreich soll neben Ammoniak auch etwas Essigsäure liefern (l. c. p 1).

Als unterscheidendes Merkmal der Steinkohle gegenüber den übrigen fossilen Brennstoffen gilt — und allerdings mit Recht — die Schwerangreifbarkeit durch Salpetersäure, Hypochlorite u. a. Oxydationsmittel oder doch die Schwer- bis Unlöslichkeit der Steinkohle in sauren, alkalischen und neutralen Lösungsmitteln.

Als für Braunkohle charakteristisch gilt deren Eigenschaft, beim Erwärmen mit Kalilauge diese in Folge Bildung von ulminsaurem Kali braun zu färben. Es soll dies aber auch nicht für alle Braunkohlen gelten und es soll auch echte Steinkohlen geben (englische), welche Kalilauge gleichfalls braun färben. Es wäre noch zu ermitteln, ob in letzterem Falle die Braunfärbung der Kalilauge wirklich von Ulminsäure und nicht vielmehr von einem der harzartigen Körper herrührt, wie sie im Kap. V (2) besprochen worden sind.

Als hierher gehörig ist noch zu bemerken, dass Steinkohle, selbst anthracitische, durch Behandeln mit Salpetersäure — allein, oder unter Mitanwendung von anderen Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Chromat, Chlorkalk, Braunstein — und auch Schwefelsäure, in eine Masse verwandelt wird, welche sich z. Th. in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit tief brauner Farbe löst 1).

<sup>1)</sup> Auf das beschriebene Verhalten gründet sich ein (für Meusel in Bresau patentirtes) Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen. Die braune alkalische Lösung wird direkt, oder die daraus durch Metallsalze oder Säuren fällbaren schwarzen oder braunen Niederschläge werden als Farbe verwendet, und der in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Rückstand kann als Druckfarbe gebraucht werden.

Der verst. Prof. Franz Schulze (Rostock) hat diese Farbstoffe bei Gelegenheit der Darstellung mikroskopischer Präparate erhalten, indem er Kohle mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erhitzte und den Rückstand mit Ammoniak

L. Schinnererund T. Morawsky¹) (Berichte d. deutsch chem. Ges. Jhrg. IV p. 185) gründen eine Unterscheidung von Braun- und Steinkohlen auf deren verschiedenes Verhalten gegen schmelzendes Kali- oder Natronhydrat. Nach Sch. u. M. nimmt Aether aus der mit Schwefelsäure abgesättigten Braunkohlenschmelze eine beim Verdunsten als braune Masse zurückbleibende Substanz auf, in welcher Brenzcatechin nachgewiesen und daraus namentlich durch Destillation als krystallinisches Sublimat erhalten werden konnte. Sch. und M. gelang es jedoch nur aus jüngeren, d. h. lignitischen Braunkohlen Brenzcatechin zu erhalten, nicht aber nachdem dieselben mit Aether ausgezogen waren, so dass also die Bildung des Brenzcatechin nur aus dem in Aether löslichen Antheil erfolgte.

Aus Steinkohlen erhielten Sch. und M. kein Brenzeatechin.

Wenn auch die Richtigkeit der speziellen Versuchsresultate von Schinnerer und Morawsky nicht im Entferntesten angezweifelt werden soll, so drängt sich nach Obigem doch die Frage auf, ob Schinnerer und Morawsky nicht gerade solche Steinkohlen in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen haben, welche sehrwenig oder gar nichts in Aether Lösliches enthielten — wenigstens enthält die betr. Mittheilung keine diesbezügliche Angabe.

So sehr zu schätzen auch alle bisher besprochenen Versuche: unterscheidende chemische Merkmale für Stein- und Braunkohle festzustellen — auch sein mögen oder sind, so kann doch nicht geleugnet werden, dass gegen einige derselben nicht unberechtigte Einwürfe gemacht werden können, oder dass diese selbst genauerer experimenteller Prüfung bedürfen.

auszog. Jacobsen erhielt dergl. Präparate auch unter Anwendung anderer Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumhypermanganat und Schwefelsäure. Die Reaktionen der in Rede stehenden Farbstoffe sind denen der mit Ammoniak aus Torf ausziehbaren Humuskörper sehr ähnlich (Jacobsen, Chemisch-technisches Repertorium 1877).

<sup>1)</sup> Vergl. auch Kap. V (2) am Schluss.

Ein zum Schlusse noch zu besprechendes Unterscheidungsmerkmal mag auf den ersten Blick wegen seiner gar zu grossen Einfachheit bei Vielen Misstrauen erwecken.

Das gemeinte Unterscheidungsmerkmal bietet die Hygroskopicität, also die (im Kap. V (3) besprochene) Fähigkeit Wasser in Dampfform aufzunehmen.

F. Mohr bespricht diesen Gegenstand nur beiläufig, weil er nicht wusste, dass die "wasseranziehende Kraft" viel mehr als er glaubte, ein specifisches Unterscheidungsmerkmal deshalb abgiebt, weil der Grad der Hygroskopicität von der Dichte und Textur der fossilen Brennstoffe nicht, oder doch keineswegs immer abhängig ist¹).

Die nachstehend mitgetheilten Erfahrungen und Versuche des Verfassers werden zeigen, dass dem so ist<sup>2</sup>).

Es ist bekannt, dass Braunkohlen (und Torf) im grubenfeuchten Zustande je nach Textur und Dichte  $40-60\,\mathrm{^0/o}$  Wasser enthalten.

Aber auch nach längerem Verweilen an der Luft beträgt der Wassergehalt der ganz staubtrockenen Braunkohle noch  $10\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  und kann bis über  $20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  gehen.

Lässt man bei 100° völlig ausgetrocknete Braunkohle in Pulverform nur einen Tag lang in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft verweilen, so wird die entwichene Feuchtigkeit zum aller-

<sup>1)</sup> Dafür, dass hohe Hygroskopicität ganz specifische und von Dichte, Härte und Textur mitunter ganz unabhängige Eigenschaft mancher Körper sein kann, liefert auch das von Rentzsch und Förster (Journ. f. pr. Chemie, Bd. 81, p. 180 ff.) ermittelte Verhalten einer Anzahl von unorganischen Körpern den Beweis. So nehmen auf:

ņa	ch Stur	ıde	n			•	0/o	Feuchtigkeit
Geglühtes (mit Ammoniak ge-	24							7,364
Geglühtes (mit Ammoniak ge- fälltes) Eisen oxyd	120							27,298
Violettes (also dichtestes) Ca-	24							6,64
put mortuum	120							10,39
Kupferoxyd, vorher ge-	24							0,016
schmolzen und gepulvert	120							0,064
Amianth fein zerrieben	24							0,091
Amianta itm zeilleben	120							0,228
0) 77				•				0, , ,

<sup>2)</sup> Unter einer theilweise mit angefeuchtetem Papier gefüllten Glasglocke.

grössten Theil wieder aufgenommen, und es beträgt deren Menge niemals weniger als  $10^{\circ}/_{\circ}$  und häufig mehr als das Doppelte. Der Hygroskopicitätsgrad scheint allerdings bisweilen von der Textur abhängig zu sein, so dass die mehr erdigen Braunkohlen in der Regel  $18-24^{\circ}/_{\circ}$  lignitische pp.  $13^{\circ}/_{\circ}$  und sehr dichte pechkohlenartige zuweilen etwas weniger aufnehmen. Aber es liegen auch zahlreiche Fälle vor, dass sehr dichte Braunkohlen, welche bei flüchtiger Betrachtung an Steinkohle erinnern können, bis über  $20^{\circ}/_{\circ}$  aufnehmen (wie die Braunkohle von der Insel Bornholm).

Dass aber sowohl Textur als auch Dichte ohne allen Einfluss auf den Hygroskopicitätsgrad sein können, zeigt sehr schlagend die Gegenüberstellung folgender zwei Kohlen, welche in ihrer äusseren Beschaffenheit ganz überraschende Aehnlichkeit zeigen.

Die eine, eine Steinkohle der westfälischen Zeche Dorstfeld, welche im Kap. V gewissermassen als eine besondere Kohlenart besprochen und als Pechsteinkohle bezeichnet wurde, hat denselben pechartigen Glanz, denselben feinmuscheligen Bruch und sogar niedrigeres spec. Gew. (1,209) wie die andere, ganz unzweifelhafte Braunkohle von Djiddeham Schwarzen Meer (spec. Gew. 1,30). Die Zusammensetzung u. s. w. beider ist folgende:

C H O AscheCokesausb.Hygrosk. Steink. v. Dorstfeld: 81,195 5,704 11,123 1,978 69,10 5,30 Braunk. v. Djiddeh: 68,856 5,468 21,590 4,086 53,28 11,37

Die Hygroskopicitätszahl 5,30 der Dorstfelder Kohle ist für Steinkohle eine schon ziemlich hohe und bei westfälischen Steinkohlen nur selten erreichte; höhere, aber 7 höchst selten erreichende Zahlén sind für ober- und niederschlesische Steinkohlen ermittelt worden.

Noch einige andere, der von Djiddeh gleichende Braunkohlen vom Schwarzen Meer mit noch niedrigerem Kohlenstoff- und noch höherem Sauerstoffgehalt und mit mehr gebundenem als disponiblem Wasserstoff ergaben ebenfalls die hohen Hygroskopicitätszahlen 10,05 und 16,06; eine bayerische Molassekohle 10,34 (bei einem spec. Gew. von 1,31).

Die grosse, mindestens 10% betragende Hygroskopicität fällt immer zusammen mit dem für Braunkohlen charakteristischen niedrigen Kohlenstoff- und hohen Sauerstoffgehalt.

Tertiärkohlen werden an manchen Orten unbedingt als "Schwarzkohlen" — wenn das nicht eine vorsichtige Umschreibung von nicht recht sicher erkannter Steinkohle sein soll — angesprochen, in anderen gleich alten Ablagerungen dagegen als Braunkohle.

Die der Steinkohlenformation angehörigen Kohlen in Central-Russland werden als "braunkohlenartig" bezeichnet.

Die vorhin gemachte Gegenüberstellung äusserlich so sehr ähnlicher Stein- und Braunkohle mag aber immerhin als geeignet zu erachten sein, Zweifel daran zu erwecken, ob die Berechtigung von Bezeichnungen wie steinkohlenartig und braunkohlenartig überall auf genügend genauer Untersuchung der fraglichen Objekte gestützt war.

Der Werth einer genaueren Definition von Steinkohle und Braunkohle nach physikalischen und chemischen Merkmalen wird übrigens sicherlich vielfach überschätzt. Die stellenweise viel umstrittenen Bezeichnungen sind ohne Werth für den Konsumenten, dem es schliesslich doch nur auf die Verwendbarkeit für den jeweiligen Zweck ankommt. Der Geologe aber wird die Kohlen nach ihrem Vorkommen als echte Carbon, Devon-, Wälderthon-, Trias-, Tertiär-Kohle bezeichnen, und daneben die spezielleren Bezeichnungen nach besonderer Struktur und charakteristischem Verhalten ebenfalls gelten lassen. Auch der vorurtheilsfreie Chemiker wird sich zu dieser Frage — abgesehen allerdings von der genaueren chemischen Beurtheilung, die mit der Namensbezeichnung strenge genommen nichts zu thun hat — füglich nicht anders stellen.

## ANHANG.

## Ueber die Berechnung der Brennkraft (des Brennwerthes) und der Heizkraft (des Heizwerthes) aus der Elementarzusammensetzung. — Verdampfungsversuche.

Nicht Wenigen vielleicht ist es — beim Lesen des Inhaltsverzeichnisses wenigstens — auffallend erschienen, dass der doch weitaus wichtigsten Verwendung der Steinkohle: zur Wärmeerzeugung — in den vorstehenden Kapiteln nicht, oder doch nur ganz beiläufig Erwähnung geschehen ist, und auch jetzt nur anhangweise geschieht.

Auch der kurze Abschnitt hier soll und kann zum Hauptinhalt nur haben: den Nachweis, dass Brenn- und Heizwerth von der Elementarzusammensetzung nicht in der Weise abhängig sind, um daraus mit nur annähernder Richtigkeit berechnet werden zu können.

Von einer so umständlichen Beweisführung, wie eine solche von Gruner in dessen öfter citirter Abhandlung (Ann. d. A. 1873 t. IV pag. 169; Dingler pol. Journ. 213 pag. 70) in vorzüglicher Weise geliefert ist, darf hier um so eher abgesehen werden, als einer solchen durch die im vorigen Kapitel geschehene Besprechung von mancherlei Thatsachen (Isomerie u. s. w.) schon ziemlich weit vorgegriffen ist.

Man berechnete früher die von einem Brennstoff gelieferten Calorien (oder Wärmeeinheiten)') aus der prozentischen Zusammensetzung nach der "Dulong'schen Formel":

Calorie oder Wärme-Einheit ist diejenige Wärmemenge, welche eine Gewichtseinheit Wasser um einen Centigrad erwärmt.



$$W = \frac{8080 \text{ C} + 34462 \text{ (H} - \frac{1}{8}\text{O})}{100}$$

(W = ges. Heizkraft; C = 0/0 Gehalt an Kohlenstoff; H – 1/8 O = disponibler Wasserstoff.)

Die für W erhaltenen Werthe mit 637 dividirt, geben die Gewichtstheile Wasser von 0°, welche durch 1 Gewichtstheil, des betr. Brennstoffes in Dampf von 100° verwandelt werden¹) denn die Erzeugung von Dampf von 100° aus Wasser von 0° erfordert 637 Calorien oder Wärme-Einheiten.

Man nahm oder nimmt noch vielfach den praktischen Heizeffekt zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> der so berechneten the oretischen an.

Es lässt sich vermuthen, dass Dulong selbst seiner Formel keinen höheren als technischen Werth beigelegt hat, da ihm nicht unbekannt sein konnte, dass die calorischen Effekte von Kohlenstoff-Verbindungen nicht dieselben sein können, wie die von einfachen, wenn auch prozentisch identischen Gemengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Allerdings wusste man zur Zeit, als Dulong seine Formel aufstellte, noch nicht, dass die Verbrennungswärmen der Körper, einfacher sowohl wie zusammengesetzter Körper in umgekehrtem Verhältniss zu der Kondensation der Moleküle steht, also (wie die specifische Wärme) mit der Dichtigkeit variirt.

So ist durch Untersuchungen von Favre und Silbermann, Regnault, Berthelot u. A. festgestellt, dass:

Holzkohle entwickelt: 8080 Wärme-Einheiten

Gasretorten-Coke : 8047 ,, ,,
Natürlicher Graphit : 7797 ,, ,,
Diamant : 7770 ,, ,,

Statt der für Holzkohle geltenden Zahl 8080 müsste in die Dulong'sche Formel eine der geringeren Kondensation des Kohlenstoffs in Steinkohlen entsprechende höhere Zahl einzuführen sein, und ebenso eine niedrigere Zahl für Wasser-

oder was dasselbe ist: geben die Gewichstheile (Pid. Kilogr.) Dampf aus Wasser von 0°.

stoff, welcher ja nicht gasförmig in den Kohlen enthalten ist. Diese Erwägungen aber sind doch eigentlich von keinem Nutzen, weil weder freier Kohlenstoff noch freier Wasserstoff in den Kohlen enthalten ist.

Die Abnahme des Wärmeeffektes mit zunehmender Molekularkondensation bei binären Kohlenstoffverbindungen ist aus nachstehenden Beispielen zu ersehen<sup>1</sup>):

Aethylen	$(C_2H_4)$	giebt	11850	Wärme-	Einheiten.
Amylen	$(C_5H_{10})$	"	11491	,,	**
Paramylen	$(C_{10}H_{20})$	27	11303	,,	,,
	$(C_{12}H_{22})$	,,	11262	,,	,,
Ceten	$(C_{16}H_{82})$	"	11118	,,	,,
Metamylen	$(C_{20}H_{40})$	,,	10928	"	"

Ebenso findet Abnahme des absoluten Wärmeeffektes bei ternären Verbindungen statt.

Jede durch Kondensation entwickelte Wärme ist somit für den Verbrennungsvorgang verloren. Da nun auch Steinkohlen ternäre Verbindungen resp. Gemenge von solchen sind, über deren Constitution wir aber so gut wie nichts wissen und durch die Elementaranalyse darüber durchaus nicht belehrt werden, so ist die Ermittelung der Brenn- und Heizkraft durch Berechnung aus der prozentischen Zusammensetzung auf lange hinaus, wenn nicht für immer, in den Bereich der frommen Wünsche zu verweisen. Fraglich mindestens erscheint es danach, ob andere später ausgeklügelte Formeln einen nennenswerthen Vorzug besitzen vor der Dulong'schen.

Scheurer-Kestner und Meunier verdankt man interessante und umfängliche Arbeiten über Verbrennung von Steinkohlen. Die Experimentatoren haben gefunden, dass bei sämmtlichen Steinkohlen (nicht aber Braunkohlen — s. unten) die calorimetrisch bestimmten Wärmeeffekte grösser sind als die aus der prozentischen Zusammensetzung berechneten und zwar auch dann, wenn bei der Be-

<sup>1)</sup> Nach Favre und Silbermann; Ann. d. Ch. et de Phys. 3. Serie t. 34.

rechnung der Sauerstoff ausser Betracht bleibt (also so zu sagen der gesammte Wasserstoff als disponibler in Rechnung gebracht wird).

So z. B. wurden gefunden: 9077 statt der ber. 8790 Cal. 9050 " " " 8310 " 8215 " " ... 7824 "

Scheurer-Kestner und Meunier ermittelten die (ihnen damals merkwürdig erschienene) Thatsache, dass zwei prozentisch gleich zusammengesetzte Kohlen sehr ungleiche Wärmemengen geben, wie aus Nachstehendem zu ersehen:

C. H. O(+N) entwickelte Cal: Kohle von Creuzot: 88,40 4,41 7,19 9628 ,, ,, Ronchamp: 88,42 4,41 7,17 9117 ,, Differenz: 511

Diese Differenz kann aber nicht mehr auffällig erscheinen neben den obenangeführten auch für die verschiedenen Kohlenstoff-Modifikationen und isomeren Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die Nichtidentität obiger beiden (eben bloss "isomeren") Kohlen ergiebt sich übrigens schon aus der verschiedenen Cokesausbeute und den verschiedenen Kohlenstoffgehalten der festen Rückstände und vergasbaren Antheile, wie folgende Zahlen beweisen:

		Coke	sausbeute	festen Rück standes	x- vergasbaren Antheils
$\mathbf{K}$ ohle	von	Creuzot	80,4	80,01	<b>8,41</b>
,,	"	Ronchamp	78,0	71,60	16,80

Gruner weist an den von Scheurer-Kestner und Meunier ermittelten Thatsachen nach, dass die Differenzen in den Wärmemengen mit den Cokesausbeuten immer in derselben Richtung steigen und fallen. Die am wenigsten Coke gebenden Steinkohlen entwickeln auch am wenigsten Wärme. So geben Kohlen mit

50.0 resp.  $60.4^{\circ}/_{\circ}$  Cokesausbeute: 8215 resp. 8462 Cal., aber solche mit

64,4 resp. 88,1% Cokesausbeute: 8603 resp. 9446 Cal.

Die Cokesausbeute nimmt übrigens rascher ab wie die Wärmemenge. Stellt man die äussersten Glieder der Scheurer-Kestner'schen Versuchsresultate, welche Gruner tabellarisch zusammengestellt hat, nebeneinander, so findet man, dass

die Wärmeeffekte sich verhalten =8215:9622=1:1,17"Cokesmengen aber "=59,0:80,4=1:1,36

Der Regelmässigkeit der zwischen Wärmeeffekt und Cokesausbeute im Allgemeinen bestehenden Beziehungen stehen allerdings auch einzelne Ausnahmefälle gegenüber. Gruner führt als Beispiele hierfür an:

- 1. 2 Kohlen von Saarbrücken (Gr. Louisenthal und v. d. Heydt), welche bei nahezu gleicher Cokesausbeute eine Differenz von 247 Cal. aufweisen, und
- 2. Kohlen von Louisenthal, Montceau und Friedrichsthal, von welchen die ersteren beiden trotz der höheren Cokesausbeute weniger Wärme geben als die dritte.

(Gruner scheint aber doch bei den einander gegenübergestellten Kohlen die nicht so ganz geringen Differenzen im Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt ausser Acht zu lassen.)

Um auf die oben besprochene Thatsache zurückzukommen, dass bei Steinkohlen der wirkliche (calorimetrisch ermittelte) Wärmeeffekt stets grösser ist, als der berechnete, so wäre es irrig, den Schluss daraus zu ziehen 1), dass die die Steinkohlen zusammensetzenden Kohlenstoffverbindungen gleich den Explosivsubstanzen unter Absorption von Wärme stattgefunden hätten. Den Steinkohlen geht der Charakter von Explosivsubstanzen völlig ab und es rührt der Mehrbetrag des wirklichen über den berechneten Wärmeeffekt eben nur daher, dass der Kohlenstoff der Steinkohle einen grösseren Wärmeeffekt als 8080 Cal. besitzt. Es wäre für die Berechnung eine höhere — 11214²) näher kommende einzuführen, welche den

<sup>1)</sup> wie Scheurer-Kestner und Meunier thaten.

<sup>2)</sup> Zu der Zahl 11 214 gelangt man in nachstehender Weise. Bekanntlich entwickelt der Kohlenstoff, wenn er zu Kohlenoxyd verbrennt, 2473 Cal., und Kohlenoxyd, wenn es zu Kohlendioxyd verbrennt, 8080 — 2473 = 5607 Cal. Gleiche

theoretischen Wärmeeffekt des vergasten Kohlenstoffes repräsentirt. Jedenfalls muss der weniger kondensirte Kohlenstoff der Steinkohle eine grössere Wärmemenge liefern wie Holzkohle. Andererseits müsste für die Zahl 34462 eine niedrigere, dem im festen Zustande befindlichen Wasserstoff entsprechende gesetzt werden.

Gruner zeigt an einer Anzahl von Beispielen, dass man durch konjekturelle Einführung der Zahlen 9000 für Kohlenstoff und 3000 für Wasserstoff den calorimetrisch bestimmten Werthen näher kommt, aber doch nicht zu befriedigender Uebereinstimmung gelangt, da die Rechnung namentlich für die Kohlen mit hoher Cokesausbeute zu niedrige und für Kohlen mit niedriger Cokesausbeute zu hohe Werthe erhält.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich der eingangs bereits anticipirte Schluss, dass der theoretische Heizwerth aus der Elementarzusammensetzung nicht abgeleitet werden kann, und somit auch die aus jenem berechneten praktischen Heizeffekte kaum noch komparativen Werth haben. Dass und in wieweit ein solcher der Bestimmung der Cokesausbeute zugesprochen werden kann, wurde bereits oben erörtert.

Für eine Anzahl Braunkohlen ergab die calorimetrische Bestimmung zwar grössere Werthe als die Berechnung nach der Dulong'schen Formel, aber kleinere als wie sie nach dem Kohlenstoff und Gesammtwasserstoffgehalt sich berechnen. Da bei Steinkohlen gerade das Umgekehrte der Fall ist, so würden sich diese von der Braunkohle

Sauerstoffmengen entwickeln also scheinbar sehr ungleiche Wärmemengen. Scheinbar aber nur deshalb, weil im ersten Fall fester Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand übergeht, während beim Verbrennen von CO zu CO<sub>2</sub> bereits vergaster Kohlenstoff brennt. Nimmt man mit Rankine an, dass das Welter'sche Gesetz so lange seine Gültigkeit behält, als weder während noch nach chemischen Reaktionen Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, so muss die zur Vergasung des festen Kohlenstoffes nöthige Wärmemenge = 3134 Cal. (= 5607 - 2473) sein, und der unmittelbar zu CO<sub>2</sub> verbrennende gasförmige Wasserstoff 8080 + 3134 = 11214 Cal. entwickeln.

durch die Verbrennungswärmen wesentlich unterscheiden, falls fortgesetzte Versuche mit Braunkohle das gleiche Resultat ergeben sollten.

Gegen die volle Richtigkeit der Scheurer-Kestner'schen Ermittelungen lässt sich ein Bedenken erheben, gegründet nämlich auf die Thatsache, dass zu den calorimetrischen Versuchen Kohlen von höherem Aschengehalt (bis zu 20%) verwendet worden sind. Es liegt nun die Vermuthung nahe, dass der Mehrbetrag der gefundenen Wärme (z. Th. doch wenigstens) auf Rechnung des ausser Berechnung gebliebenen Schwefels zu setzen ist. Während die Verbrennungswärme des Schwefeleisens die gefundene Wärme vergrössert, verkleinert sich auf der anderen Seite der berechnete Heizwerth durch Einführung des Schwefels als Sauerstoff um ein Geringes.

Wie dem auch sei — selbst bei noch so genauen Resultaten, welche die calorimetrischen Bestimmungen an und für sich gäben — für die Praxis können doch nur Verdampfungsversuche von wirklichem Werth sein, da die Art und Weise der Verbrennung von beinahe ebenso grosser Wichtigkeit ist, als der theoretische Heizwerth.

Solche Verdampfungsversuche, durch welche der praktische Heizwerth der Kohlen für die Kesselfeuerung ermittelt werden soll, sind im Laufe der letzten 40 Jahre in grosser Zahl und mit den verschiedensten Mitteln zur Ausführung gekommen.

Die Reihe dieser Untersuchungen eröffnete Johnson, welcher 1842 im Auftrage der Regierung der Vereinigten Staaten von Nordamerika Verdampfungsversuche an Schiffskesseln anstellte<sup>1</sup>); diesen folgten in England die Versuche von de la Bèche und Playfair<sup>2</sup>) (1846—49).

Johnson, Report to the Navy Departement of. N. S. of Amerika 1845.
 Zeitschrift des Vereins z. Beförd, des Gewerbsleisses in Preussen 1846 p. 137.

<sup>2)</sup> Ueber die zu der Dampfschiffsahrt sich eignenden Steinkohlen; I. Bericht Mech. Mag. 1846. II. Ber. Civ. Eng. and Arch. Journ. 1849.

Ziemlich gleichzeitig mit den englischen Versuchen wurden in Preussen unter Leitung von W. Brix¹) die wichtigeren Brennstoffe des preussischen Staates auf ihren praktischen Heizwerth untersucht. Später folgten in Sachsen die Versuche von Hartig²), in Hannover die Sauerweins³) und die zu Danzig und Wilhelmshaven ausgeführten Verdampfungsversuche der dortigen Marineverwaltung⁴).

Bei allen diesen Versuchen beschränkte man sich meist darauf, gewisse Mengen der verschiedenen Kohlensorten unter annähernd gleichen Bedingungen unter einem Dampfkessel zu verfeuern und die Menge des verdampften Wassers zu bestimmen. Je nachdem diese Bedingungen und die zum Versuch dienende Anlage für das eine oder das andere Brennmaterial günstig oder weniger günstig waren, mussten daher die Resultate dieser Versuche sehr wechselnd ausfallen und konnte der Werth derselben mithin nur ein beschränkter sein.

Wesentliche Verdienste um die exakte Bestimmung des praktischen Heizwerthes der Kohlen, namentlich um die Ermittelung der Einflüsse, welche auf die Ausnutzung des Heizwerthes der Brennstoffe in den industriellen Feuerungsanlagen bestimmend einwirken, hat sich die Société in dustrielle in Mülhausen erworben. Auf Veranlassung derselben wurden vom Jahre 1860 ab eine Reihe der wichtigsten Untersuchungen ausgeführt, unter denen die Arbeiten von Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfuss<sup>5</sup>) oben anstehen. Die Versuche der letzteren sind für die Bestimmungen des praktischen Heizwerthes vorbildlich geworden und haben auch den Untersuchungen der unter

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe des preuss. Staates. 1853. Berlin.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens, ausgeführt von E. Hartig. 1860. Leipzig.

 <sup>3)</sup> Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1863,
 p. 137 ff.

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staat 1863, p. 26 ff.

<sup>5)</sup> Bulletin de la soc. d. Mulhouse u. Recherches sur la combustion da la houille par Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfuss.

H. Bunte's bewährter Leitung errichteten Heizversuchstation München<sup>1</sup>), welche seit 1879 ihre Arbeiten begann und als Musteranstalt ihrer Art angesehen werden muss, zur Grundlage gedient.

Durch Scheurer-Kestner ist zuerst der Grundsatz zur Durchführung gebracht worden, dass es für die Bestimmung des praktischen Heizwerthes nicht genüge, nur die Menge der verfeuerten Kohlen und des verdampften Wassers zu bestimmen, sondern dass die Verbrennungsbedingungen, unter denen die beobachtete Leistung erzielt wird, namentlich durch die Untersuchung der Rauchgase festgestellt und kontrollirt werden müsse.

Nach dem heutigen Stande der Dinge stellt man daher an einen für die Beurtheilung des Heizwerthes einer Kohle (deren durchschnittliche Elementarzusammensetzung bekannt sein muss) massgebenden Versuch die Anforderung, dass neben der Menge der verfeuerten Kohle und dem Gewicht des verdampften Wassers auch die Temperatur und chemische Zusammensetzung der Rauchgase und die Menge der in der Asche unverbrannt gebliebenen Antheile bestimmt wird.

Allein auch bei sorgfältigster Beobachtung der genannten Umstände bleiben zwei Punkte noch zu berücksichtigen, welche von der Besonderheit der Versuchsanlage abhängig sind und das Ergebniss des Versuches wesentlich beeinflussen können. Es sind dies 1. der je nach Umständen wechselnde Wärmeverlust der Kesselanlage durch Strahlung und Leitung, der bis  $20-25\,\%$  der erzeugten Wärme betragen kann, und 2. der wechselnde Wassergehalt des als rein, d. h. gasförmig angenommenen Dampfes. Um diese beiden Fehlerquellen, mit denen jede Kesselanlage gewöhnlicher Art behaftet ist, zu vermeiden, ist auf der Münchener Heizversuchsstation ein nach dem Prinzip des Calorimeters konstruirter Versuchskessel? aufgestellt, bei



<sup>1)</sup> Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt 1878-1881.

<sup>2)</sup> Bunte: Ueber Heizversuche. Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1879, Hest 2.

welchem der Wärmeverlust der Anlage genau bestimmt werden kann. Zugleich wird der im Kessel erzeugte Dampf vollständig kondensirt, also die abgegebene Wärme auf Wasser übertragen und dadurch der Fehler, welcher sonst durch Nichtberücksichtigung des Wassergehaltes des Dampfes begangen wird, eliminirt. Die in der Münchener Anlage ausgeführten Heizwerthbestimmungen vereinigen demnach den praktischen Nutzen der Verdampfungsversuche mit den Vorzügen der calorimetrischen Bestimmung und sind nach dem jetzigen Stand unserer Erfahrungen als die vollkommensten zu bezeichnen.

### II.

# Allgemeines über die Edukte aus der Steinkohle (Destillationsprodukte) und deren Weiterverarbeitung.

Wenn auch dieser hochwichtige Gegenstand gleich dem im vorigen Abschnitt besprochenen hier nur anhangweise und kurz abgehandelt wird, so geschieht dies aus Gründen, welche nach Anlage und Zweck dieses kleinen Buches etwa ebenso gültig erscheinen mögen, als die für Weglassung weitläufiger metallurgischen Exkurse aus einem Lehrbuch der Mineralogie.

Naheliegend genug und wohl auch wünschenswerth wird man es finden, dass — in ziemlich unmittelbarem Anschluss an die Kapitel II—V und VII die Destillationsrückstände — die Cokes — etwas ausführlicher besprochen werden, auch schon deshalb, weil sie dasjenige Edukt sind, über welches in den landläufigen Lehrbüchern der reinen und technischen Chemie wenig, und theils auch Unrichtiges gesagt ist.

Nicht dasselbe ist von den übrigen Edukten — dem Theer, Gaswasser und Leuchtgas zu sagen. Ueber deren Gewinnung und Weiterverarbeitung ist eine überaus reiche, z. Th. treffliche

Spezialliteratur<sup>1</sup>) vorhanden, und kann auch aus technologischen Lehr- und Handbücher — wie denen von Post, R. v. Wagner und Muspratt — vom Nichtspezialisten ausreichende Belehrung geschöpft werden.

Die Tabelle V (am Schluss) giebt eine Uebersicht sämmtlicher (oder doch der meisten bis jetzt bekannten) Destillationsprodukte der Gaskohle, deren Zersetzung durch folgendes allgemeinere Schema dargestellt werden kann:

#### (Kleinere Werke:)

N. Schilling: Handbuch der Steinkohlengas-Beleuchtung. (Mit einer Geschichte der Gasbeleuchtung von F. Knapp. München 1879.)

Nicht unbemerkt darf bleiben, dass Schilling's ausgezeichnetes Werk, welches in Bezug auf die Technik der Steinkohlengas-Beleuchtung in allem Wesentlichen wohl heute noch auf der Höhe der Zeit stehen dürfte, bereits im Jahr 1879 erschienen ist. Demgemäss sind einzelne Kapitel, z. B. das für die damalige Zeit von Bunte vorzüglich bearbeitete über die Nebenprodukte und ihre Verarbeitung, bereits veraltet.

Ein Gleiches gilt für manches über die Steinkohle Gesagte. Lautet doch eine Anmerkung auf Seite 40:

"Von den eigentlichen Gaskohlen des Ruhrgebietes sind mir keine Analysen bekannt."

Auf Seite 49 ist die auf einem starken Irrthum beruhende Angabe Grundmann's, wonach Kohlen binnen 9 Monaten durch Verwitterung eine über 50 % betragende Gewichtsabnahme erlitten hätten, als eine feststehende Thatsache hingestellt, während die Unrichtigkeit derselben durch den auf den folgenden Seiten citirten E. Richters bereits vor 1870 gründlich nachgewiesen worden ist. Näheres hierüber vergl. Kap. VII dieses Buches.

Digitized by Google

<sup>1)</sup> G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. III. Auflage. Braunschweig 1888.

G. Schulz: Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen Farbstoffe, III. Aufl. Braunschweig 1890.

R. Nietzki: Theerfarbstoffe, in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie (auch separat) erschienen.

P. Julius: Die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1887.

W. Hannsen: Die Fabrikation der Theersarbstoffe und ihrer Rohmaterialien. Berlin 1889.

R. Arnold: Ammoniak und Ammoniak-Präparate. Berlin 1889.

Kohlenstoff	78,0	` }
Wasserstoff ("disp.")	4,0	
Stickstoff	1,5	
Schwefel	0,8	liefern: Leuchtgas   30-25
"chem. gebund. Was-		Theer $\begin{vmatrix} 30-25 \end{vmatrix}$
ser"	5,7	50-25
hygroskop. Wasser	5,0	Ammoniakwasser
Asche	5,0	1
•	100,0	100,0

Eine den Anforderungen der Praxis entsprechende Methode zur Bestimmung der Ausbeute an Coke und flüchtigen Destillationsprodukten im Laboratoriumsmassstab giebt es bis heute noch nicht. Ausgeführt werden solche Versuche allerdings wie man aus den in Offerten und Prospekten figurirenden Angaben schliessen muss. Die solche Versuche ausführenden Chemiker haben (soweit Verf. weiss) nicht für gut befunden, ihre Methoden im Detail zu veröftentlichen. Von der Werthlosigkeit der Prüfungsmethoden im kleinem Massstab überzeugt, hat sich Verf. d. B. gegen dahin gehende Aufträge von jeher ablehnend verhalten 1).

Lunge spricht sich in seinem hier noch öfter angezogenen Werk (S. 83) in gleichem Sinne aus und legt selbst Versuchen, die mit 5 kg. Kohle angestellt werden, nur untergeordneten Werth bei — und auch einen grossen nicht einmal den Vergasungsversuchen mit einigen Wagenladungen in den Retorten der Gasfabrik.

Auf demselben Standpunkt stehend sind die Gastechniker längst darüber einig, dass lediglich Betriebsversuche in grossem Massstabe (mit 200 Ctr. anfangend) Werth beigelegt werden



Muck.

<sup>1)</sup> Die Versuche von S. Schmitz über Ausbeute an Ammoniak und Theer aus Steinkohle durch Laboratoriumsversuch ("Stahl und Eisen" 1886, Nr. 6) sind allerdings im berggewerkschaftlichen Laboratorium, aber nicht auf meine Veranlassung und ohne direkte thätige Mitwirkung meinerseits, ausgeführt worden.

kann, da nur bei solchen "die hunderterlei negativen Einflüsse, welche sich beim grossen Betrieb geltend machen" (Schilling) — gebührend in Rechnung gebracht werden.

Das Projekt einer gemeinschaftlichen Versuchsstation für die deutschen Gasanstalten, wie es nach den angedeuteten Grundsätzen ausgearbeitet wurde, ist bis heute nicht ausgeführt. "Wirkliche kleinere Gasanstalten, die zweckmässig eingerichtet sind und unter guter Leitung stehen, bei denen man mit einigen Wagenladungen Kohlen den Betrieb einige Tage fortsetzen kann, eignen sich zu Vergasungsversuchen vortrefflich. Grosse Anstalten haben mehrfach eigene Versuchsanstalten errichtet, die mit einem oder zwei Oefen, sowie mit allen zugehörigen Apparaten des grossen Betriebes ausgerüstet sind."

(Schilling.)

### A. Coke (als Haupterzeugniss).

Coke ist bekanntlich das am frühesten dargestellte Edukt aus Steinkohle und wurde daraus zunächst in der gleichen Absicht erzeugt wie Holzkohle aus Holz, also behufs Gewinnung eines konzentrirten (kohlenstoffreicheren) Brennmaterials.

Als Nebenprodukt bei der Cokerei gewann man in England zuerst Theer und das aus den Kühlvorlagen entströmende Gas sollen die Arbeiter zur Beleuchtung verwendet haben.

Es ist im Früheren genugsam erörtert worden, dass und in wieweit Menge und Beschaffenheit der bei der Tiegelvercokung sich ergebenden Rückstände abhängig ist von der Zusammensetzung der Kohlen und verschiedenen anderen Umständen, so namentlich dem Grad der Schmelzbarkeit und der Art der Erhitzung. Es ist früher auch schon beiläufig gesagt worden, dass die äussere Beschaffenheit der Tiegelcokes sichere Schlüsse auf die der beim Ofenbetrieb erhaltenen zu ziehen gestattet, obwohl Ofen- und Retorten-Cokes — der backenderen Kohlen wenigstens — äusserlich ziemlich verschieden sind von den Tiegelcokes derselben Kohlen.

Die Tiegelcokes sind durchweg aufgeblähter und grossporiger wie die Ofencokes, und es ist leicht zu begreifen, dass dies (auch bei etwa gleicher prozentischer Zusammensetzung) der Fall sein muss. Bei der geringen Menge Kohle, wie sie bei der Vercokungsprobe zur Anwendung kommt, und der ziemlich raschen Erhitzung, die sie im Platintiegel erfährt, ist die Vercokung in wenigen Minuten beendet. Die Schmelzung erfolgt ziemlich rasch und gleichmässig durch die ganze Masse hindurch, und die sich entwickelnden Gase und Dämpfe begegnen dem nur geringen Widerstand der zähflüssigen Masse. Kompakter fallen die Cokes aus, wenn die gepulverte Kohle in den bereits glühenden Tiegel eingetragen oder dieser über der Gebläselampe erhitzt wird. Die gasförmigen Produkte finden dann noch leichter durch die noch dünnflüssigere Masse ihren Ausweg<sup>1</sup>).

Anderer Art sind die Bedingungen beim Grossbetrieb (abgesehen von der Meilervercokung und ähnlichen primitiven Veranstaltungen). Bei der Vercokung im Ofen, oder der Gasretorte kommen die eingetragenen grösseren Kohlenmassen sofort mit stark glühenden Ofen- oder Retortenwänden in Berührung. Es bildet sich sofort eine nur oberflächlich poröse Schmelzkruste, von welcher nach Innen zu die Schmelzung fortschreitet, die Entgasung weiterhin also unter dem Widerstand der fortwährend sich verdickenden und dichter werdenden Schmelzkruste (und auch dem Druck der Ofengase) erfolgt, so dass also eine Auftreibung wie bei der Tiegelvercokung im gleichen Maasse nicht erfolgen kann.

Von einer Beschreibung der verschiedenen Ofensysteme, wie der Besprechung des mechanischen Theiles der Fabrikation überhaupt wird hier selbstredend Abstand genommen. Es wird später nur noch derjenigen Vercokungsapparate gedacht werden, bei welchen nicht nur auf die Ausnutzung der Destillations-

<sup>1)</sup> S. pag. 29 und 30 d. B.

produkte als Heizmaterial, sondern auch auf die Gewinnung der verdichtbaren Edukte Bedacht genommen wird. Wo letzteres nicht geschieht, bleibt als einzige Hauptaufgabe in der Regel nur: Erzeugung möglichst dichter Cokes, wobei natürlich die Wahl der für die jeweilige Kohle geeignetsten Ofengattung von wesentlichster Bedeutung ist.

Heisser Ofengang ist für die Erzeugung dichter Cokes unter allen Umständen günstig, aber für die Kohlen, welche bei schwächerem Erhitzen im Tiegel Neigung zu stärkerem Aufblähen zeigen, durchaus nothwendige Bedingung.

In diesem Sinne sind die Andeutungen auf pag. 30 bis 33 zu verstehen, welche hier noch in folgenden Sätzen zusammengefasst sein mögen.

Bei etwaiger Wahl zwischen mehreren für den Zweck der Vercokung in gegebenen Oefen, oder für die Wahl des Ofensystemes für eine oder mehrere bestimmte Kohlensorten geben also die Resultate der Tiegelvercokung, wie diese auf pag. 9 und 10, sowie 30-33 beschrieben ist, einen sehr guten Anhalt.

- 1. Kohlen, welche bei der Tiegelvercokung sowohl bei stark em wie bei schwach em Erhitzen nur mässig geblähte Kuchen liefern (wie Fig. 5 und 6 auf pag. 31), werden auch in nicht kontinuirlich en 1) Oefen, in welchen die Erhitzung langsamer erfolgt, gut geflossene, kompakte und metallisch glänzende Cokes liefern.
- 2. Kohlen, welche bei schwachem Erhitzen im Tiegel entweder mangelhaft geflossene oder stark geblähte Cokeskuchen liefern (wie Fig. 3 und 4 pag. 31), werden nur in kontinuirlichen Oefen, in welchen die Erhitzung rascher erfolgt (System Coppée, Smet und ähnl.), Cokes von erwünschter Beschaffenheit ergeben, oder in nicht kontinuirlichen Oefen nur in geeigneter Mischung mit sehr gut backenden Kohlen der (sub 1) bezeichneten Gattung.



<sup>1)</sup> Unter "kontinuirlichen" Oesen sollen solche verstanden sein, welche nach dem Ausdrücken der Charge sosort rasch neu beschickt werden.

Andernfalls geben die im Tiegel stark blähenden Kohlen im Ofen — besonders in nicht sehr heiss gehenden — entweder schaumige<sup>1</sup>) oder bröckelige Cokes von mehr russschwarzem als metallisch glänzendem Ansehen (Fig. 4, resp. 3 und 7 auf pag. 31).

Das vorstehend über die Beziehung zwischen Tiegelversuch und Ofenbetrieb Gesagte gründet sich auf langjährige Erfahrung, welche Verf. mit Kohlen verschiedener Reviere zu machen Gelegenheit gehabt hat. (Vergl. auch pag. 197 oben.)

Die Ausbeute im Ofen bleibt, wo der Abbrand im Ofen und nach Ziehung der Charge auf das geringste Maass beschränkt ist, hinter der Tiegelausbeute erfahrungsgemäss um 5—7 % zurück.

Es ist selbstverständlich, dass man im Allgemeinen Kohlen, welche nicht nur Cokes von guter Beschaffenheit, sondern auch hohe Ausbeute (75 %) und darüber) liefern, vor solchen den Vorzug geben wird, welche beim Erhitzen viel flüchtige Bestandtheile abgeben. Kohlen letzterer Art wird man aber natürlich in denjenigen Gebieten vercoken, deren Kohlen überhaupt ein geringes Ausbringen geben, wie z. B. die des Saargebietes. (Vergl. auch pag. 16 ff. d. B.)

Das specifische Gewicht der Cokes schwankt zwischen 1,2 und 1,9.

Die Dichtigkeit der Cokes nach beendigter (24-48 stündiger) Charge, welche aus mehr oder weniger unregelmässigen Stücken besteht, unter denen die Säulenform jedoch die vorherrschende ist, ist eine mehr oder minder ungleichartige. Kopfund Fussschicht — namentlich die erstere — sind weit poröser als die Mittelschicht, und ist bei einer Probenahme hierauf wohl

<sup>1)</sup> Die Schaumburger Wälderthonkohle (s. auch Tab. II) ist in so eminentem Grade blähend, dass deren Vercokung in geschlossenen Oefen gar nicht ausführbar ist, sondern in halboffenen Meileröfen erfolgt. Die Bildung einer ziemlichen Menge Schaumcoke ist hierbei unvermeidlich.

Rücksicht zu nehmen. Im Allgemeinen fallen die Cokes um so kompakter aus, in je feiner gemahlenem Zustand die Kohlen zur Verwendung kommen.

Zwischen Dichtigkeit und Härte der Coke ist wohl zu unterscheiden. Wo es sich lediglich um Wärmeerzeugung (oder direkte Reduktion) handelt, wie bei reinen Schmelz- oder Glühprozessen, ist grosse Dichtigkeit, insoferne sie mit Konzentration des Brennstoffes gleichbedeutend ist, lediglich wünschenswerth. Leichter (poröser) und daher leichtentzündlicher Coke wird nur für Stubenofenheizung, und überhaupt Verbrennungen ohne sehr bedeutenden Zug, bevorzugt sein.

Wo dagegen der Coke nächst der Erzeugung von Wärme auch der Erzeugung von Kohlenoxyd — also zur indirekten Reduktion — dient, wie im Hochofen, da ist ein gewisser Porositätsgrad nothwendiges Erforderniss, zugleich aber ein hoher Grad von Härte, welche einem Zerdrücktwerden der Coke und damit verbundenen Undurchlässigwerden der Beschickungssäule entgegenwirkt.

Die Cokes sind wenig hygroskopisch. Völlig trocken nehmen sie aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nicht mehr als  $1-2^{0}/_{0}$  Wasser auf, und ganz nass sich anfühlende Cokes verlieren, in nur grobes Pulver verwandelt, das vorzugsweise imbibirte Wasser bis auf  $1^{0}/_{0}$  und weniger, wenn man sie 12-24 Stunden an der Luft liegen lässt.

Von dem Porositätsgrad hängt die Menge des beim Löschen der frisch gezogenen Charge zurückgehaltenen Wassers ab.

Ziemlich belehrend hierüber ist folgender Versuch des Verfassers:

Annähernd gleich grosse (faustgrosse) gewogene Stücke wurden ½ Stunde lang in heissem Wasser untergetaucht, sodann auf Trichtern abtropfen gelassen und nach verschiedenen Zeiträumen der Wassergehalt — also das jedesmalige Mehrgewicht gegen die trockenen Cokes — bestimmt. Das Ergebniss war folgendes:

### Dichte Coke

### Schaumcoke

### enthielten nach:

1	Stunde	==	13,10 º/o	Wasser	31,96 º/o W	asser
<b>12</b>	Stunden	=	9,53 ,,	,,	<b>26,23</b> ,, .	,,
<b>3</b> 6	,,	=	7,64 "	**	37,22 .,	,,

Die Handelswaare enthält am Verbrauchsort - wenn nicht gerade nachträglich eine starke Benässung durch Regen stattgefunden hat — nie mehr als 5-6% Wasser, in der Regel aber viel weniger. Höhere Zahlen mögen bei zufälligem Griff einzelner sehr grossporiger, für ganze Chargen nicht massgebender Stücke gefunden worden sein, können aber auch ausnahmsweise bei ungeeignetem Löschverfahren sich ergeben. Der Coke wird schon während des Ausdrückens der Charge mit Wasser bespritzt, einestheils um Abbrand zu verhüten, andrerseits um den Coke durch thunlich rasches Abkühlen verladefähig zu machen. Der Cokesarbeiter hört mit dem Besprengen auf, wenn der Coke bei Tage nicht mehr deutlich glühend erscheint. Da das Glühen jedoch bei nachtzeitiger Löschung meist länger sichtbar ist, so findet da leicht ein übermässig grosser Verbrauch von Löschwasser statt, wodurch der zur Verladung kommende Coke erfahrungsgemäss wasserreicher am Verbrauchsort sein kann, wie der bei Tage gelöschte und auch zuweilen ein mattschwarzes Ansehen erhält, welches auch ungarem Coke eigen ist.

Chemische Zusammensetzung. Die Substanz der Cokes setzt sich zusammen aus:

- 1. dem direkt von der Steinkohle verbleibenden kohlenstoffreichen Glührückstand.
- 2. Kohlenstoff, welcher sich aus einem Theil der flüchtigen Destillationsprodukte durch die Hitze abgeschieden hat,
  - 3. unvollständig verkohlten Destillationsprodukten,
- 4. der theilweise veränderten Mineralsubstanz der Steinkohle.

Nachstehend sind einige Analysen verschieden zusammengesetzter Cokes (in getrocknetem Zustand) mitgetheilt.

								über	· <b>-</b>
		asc	henha	ltig	as	aschenfrei schüssig			ger 1)
Nr.	$\overline{\mathbf{c}}$	Н	0 4	Asche (+ S	$\hat{c}$	Н	o	H	Ο,
1.	85,060	0,860	7,680	6,400	90,871	0,918	8,211		0,867
2.	91,772	1,255	0,040	6,933	98,608	1,384	0,044	1,343	_
3.	83,487	0,737	5,467	10,309	93,083	0,821	6,096	0,059	_
4.	86,460	1,980	3,020	8,540	94,533	2,164	3,303	1,751	
<b>5.</b>	92,000	0,200	7,300	0,700	92,462	0,201	7,337	_	5,729
6.	<b>93,04</b> 0	0,260	1,610	5,090	98,029	0,274	1,697	0,063	_
7.	84,360	0,187	0,303	9,150	92,856	0,205	6,939	0,662	_
Nr.	1, 2 u.	3 Col	ce aus	Ruhrkohl	e, anal	ysirt i	m ber	gg. La	borat.
,,	4	,,	,,	Saarkohle	, ,,	v	on Fa	ihst	
,,	5 u. 6	,,	"	engl. Koh	ıle, "	i	" Ba	er	
19	7	,,	,,	,, ,,	,,		" J.	Percy	•

Wenn auch für gargebrannte Cokes die höheren Kohlenstoffgehalte (95—98% in aschenfreier Substanz) als Regel anzusehen sind, so sind doch grössere Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte wie die vorstehend unter Nr. 1, 3, 5 und 9 aufgezeichneten gar nicht sehr selten und keineswegs immer für sehr ung aren Brand beweisend. Man weiss, dass sich Kohlen sehr ungleich leicht entgasen, und es hat sich John Parry?) mit dem Gegenstand beschäftigt, um dabei zu dem Resultate zu gelangen, dass Cokes grosse Mengen von Gasen, namentlich voh Wasserstoff zurückhalten, und diese selbst bei hoher Temperatur und unter der Wirkung einer Sprengel'schen Luftpumpe nur schwer verlieren. Selbst nach dem Glühen im Seffström'schen Ofen gelang es, den Cokes noch mit der Luftpumpe Gas zu entziehen. 20 g Cokes gaben unter diesen Verhältnissen erhitzt nach:

<sup>1)</sup> Unter "überschüssigem" II und O sind die über das Verhältniss 1:8 vorhandenen Mengen verstanden.

<sup>2)</sup> Chem. News. 25, 98; Dingler pol. J. 204, 470.

					$CO_2$	O	н	CO	$CH_4$	N
1.	1. 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunden 301,5 CC Gas									
	voi	n der Zus	amm	ensetzung:	22,80	0,00	<b>50,00</b>	13,49	13,80	0,00
2.	7.	Stunden	586	CC	3,10		93,45	3,30		_
3.	$1^{1/2}$	· ,,	65,6	,,	5,72		89,13	5,15	_	
4.	$1^{1/2}$	2 ,,	80	**	4,81		90,09	5,11	_	<u> </u>
5.	1	,,	62,5	"	9,65		89,65	0,70	_	
6.	1	,,	21,6	,,	9,38		81,20	8,20	<u> </u>	1,215

Aehnliche Resultate erhielt Parry auch bei anderen Cokes. Parry hält den von den Cokes hartnäckig zurückgehaltenen Wasserstoff und Sauerstoff für occludirt, geradeso wie die von weissem Roheisen (bis zum doppelten Volumen desselben betragenden und zu  $88-90\,\mathrm{^0/o}$  aus Wasserstoff bestehenden) eingeschlossenen Gase.

Es erscheint mindestens sehr fraglich, ob bei Cokes wirklich eine Occlusion vorliegt, wie sie beim Roheisen angenommen wird, und vielmehr wahrscheinlicher, dass der in Cokes noch enthaltene Wasserstoff und Sauerstoff auf das Vorhandensein feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen ist.

Als direkter Beweis hierfür kann das Vorkommen der bekannten haarförmigen Gebilde gelten, welche auch in den bestausgebrannten Cokes sich vorfinden. Solche "Cokeshaare" fand B. Platz") folgendermassen zusammengesetzt:

Diese Zahlen sind das Mittel aus zwei fast genau übereinstimmenden (im berggewerkschaftlichen Laboratorium ausgeführten) Analysen der bei 110° getrockneten Substanz.

Die gänzliche Abwesenheit von mineralischen Bestandtheilen beweist, dass die Cokeshaare nicht eigentlich Cokes-

<sup>1)</sup> Früher Assistent am bergg. Laboratorium.

substanz, sondern der Verkohlungsrückstand von Destillation sprodukten aus der Kohle sind; die Zusammensetzung gleicht auch der des harten Theerpechs. Unter dem Mikroskop erscheinen die Haare als nicht differenzirte massive Cylinder. Hiernach ist die in Percy's Metallurgie gegebene Erklärung: die haarförmigen Gebilde seien perlschnurartig und verdankten ihre Entstehung der Gasentwickelung aus der backenden Kohle, indem eine Reihe aufeinanderfolgender Gasblasen die Cokessubstanz (?) zu einer perlschnurartigen Röhre austreibt u. s. w. — als nicht recht zutreffend anzusehen.

Eine Betrachtung der Veränderungen, welche die Mineralsubstanz der Kohle beim Vercoken erleidet, bietet, soweit sie nicht die Schwefelverbindungen betrifft, kaum irgend welches Interesse.

Von grosser technischer Wichtigkeit dagegen ist die beim Vercoken der Kohle und Ablöschen des Cokes erfolgende theilweise Entschwefelung.

Schwefelarmer Coke ist für gewisse Zwecke sehr gesucht. Hoher Schwefelgehalt im Coke ist wie bei Kohlen — unter allen Umständen unerwünscht. Bei Coke aber nicht nur, wie bei jenen, hinsichtlich der Verbrennungsgase, sondern auch hinsichtlich des Schwefelgehaltes, soweit dieser bei Reduktionsvorgängen (wie im Hochofen) in Betracht kommt. Sehr in Betracht kommen kann der Schwefelgehalt des Coke auch bei seiner Verwendung zur Kohlensäure-Erzeugung, wie sie in der Zuckerfabrikation (zur Zersetzung des Kalksacharats) und der Soda- (und Mineralpotasche-) Fabrikation (zum "Carbonisiren") erfolgt.

Ein weitverbreiteter Irrthum ist die Annahme: der Schwefelgehalt der Steinkohle rühre, wenn nicht stets und einzig und allein, so doch in den allermeisten Fällen, nur von Schwefelkies her.

Angenommen aber auch, es sei dies der Fall, so geht daraus mit nichten hervor, das sich aus dem hinreichend genau ermittelten<sup>1</sup>) Schwefelgehalt einer Kohle und der Cokeausbeute, welche diese liefert, der Schwefelgehalt des erzeugten Coke einigermassen genau im Voraus sich berechnen lässt.

Und zwar aus folgenden Gründen nicht: Unter der Annahme, in der Kohle sei der Schwefel nur als FeS<sub>2</sub> enthalten, angenommen ferner, die Kohle enthielte nichts, was einen Theil des Schwefels, der beim Vercoken weggehen kann oder muss, zurückhalten kann — müsste im Coke (wenigstens annähernd) <sup>8</sup>/<sub>4</sub> des in der Steinkohle enthaltenen Schwefels verbleiben, wenn es richtig ist, dass (bei der doch immer hinreichend starken und langen Erhitzung) die Entschwefelung nach der Gleichung:

$$2 \operatorname{FeS}_{2} = \operatorname{Fe}_{2} S_{3} + S$$

erfolgt. Dabei würde natürlich eine Anreicherung des Schwefels im Coke entsprechend der Cokeausbeutung erfolgen. Enthielte eine Kohle, welche 75% Coke liefert, 1,5% Schwefel, so würde unter vorstehender Voraussetzung der Coke ebensoviel Schwefel enthalten wie die Kohle, nach der Proportionalgleichung:

1) 
$$75: \frac{1,5 \cdot 3}{4} = 100: \mathbf{x} = 1,50!$$

und bei niedrigerer Cokeausbeute als 75% ja gar noch mehr, z. B.:

2) 
$$70: \frac{1.5 \cdot 3}{4} = 100: x = 1.607!$$

Unter Zugrundelegung der Formelgleichung:

$$2\operatorname{FeS}_2 == \operatorname{Fe}_2 \operatorname{S}_3 + \operatorname{S}$$

würde also bloss bei einer doch nur selten vorkommenden höheren Cokeausbeute weniger (aber auch um nur ein Kleines

<sup>1)</sup> Es ist hier als selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Schwefelbestimmung mit der, namentlich bei so kleinen Mengen unabweislich nothwendigen peinlichsten Sorgfalt: Nichtanwendung von Leuchtgasflamme, Verwendung von schwefelfreien Reagentien oder Anbringung genauester Korrektion — ausgeführt wird. Die Eschka'sche Methode möchte wohl die von den meisten adoptirte sein.

weniger) Schwefel im Coke enthalten sein können wie in der Kohle, beispielsweise:

3) 
$$80: \frac{1,5.3}{4} = 100: x = 1,47.$$

Ein grösserer Schwefelverlust beim Glühen von FeS<sub>2</sub>, welcher der Gleichung

$$FeS_2 = FeS + S$$

entspräche, oder wenigstens einer dieser sich nähernden, würde freilich zu geringerem Schwefelgehalt des Coke zu führen, z. B.:

4) 
$$75: \frac{1,5}{2} = 100: \mathbf{x} = 0.965.$$

Ob das Zurückbleibende Eisensulfid statt Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mehr den Formeln Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> oder Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub> entspricht, ändert an der Sache nicht sehr viel — der Schwefelrückhalt würde nur noch etwas grösser sein.

Gegen die durch die obigen Proportionalgleichungen 1 und 2 dargelegten Möglichkeiten könnte der Praktiker alsbald den begründet erscheinenden Einwand erheben: dass ein gleich hoher oder gar höherer Schwefelgehalt des Coke (als der Kohle) der Erfahrung widersprechen würde, und eigentlich wohl gar nicht vorkäme.

Solchem Einwand würde die Behauptung entgegenzusetzen sein, dass exakte Versuche niemals gemacht worden sind, welche die Unmöglichkeit solcher relativ hohen Schwefelgehalte im Coke bewiesen. Andererseits aber ist auch die Wahrschein-lichkeit zuzugeben, dass in vielen — wenn nicht den meisten — Fällen exakte (aber gewiss im Grossen nicht ganz leicht ausführbare) Versuche wohl zu dem Resultat führen dürften, dass der Coke einen geringeren Schwefelgehalt besitzt als die Kohle, woraus der Coke erzeugt worden ist.

Dieses für die Mehrzahl der praktischen Fälle wohl zutreffende Resultat aber müsste nothwendig zu dem Schlusse führen, dass eben nicht aller Schwefel in allen Kohlen als Schwefelkies enthalten ist.

Zahlreiche, mehrerenortes ausgeführte Laboratoriumsver-

suche beweisen — wenn auch indirekt, so doch auf das Bestimmteste — dass dies auch wirklich der Fall ist.

Die Steinkohlen — und wahrscheinlich wohl die meisten — enthalten sog. "organischen" Schwefel.

Dessen direkter Nachweis dürfte schwerlich jemals vollständig gelingen, sein Vorhandensein aber steht ausser allem Zweifel. Und zwar steht es namentlich ausser allem Zweifel in solchen Fällen, wo das in der Asche einer Kohle enthaltene Eisen gar nicht ausreicht, um mit dem gleichzeitig vorhandenen Schwefel FeS<sub>2</sub> zu bilden. (Eine dritte Möglichkeit: Vorhandensein von Schwefel als Sulfat, kommt kaum in Betracht, denn zahlreiche Versuche haben ergeben, dass Steinkohlen stets — oder doch allermeistens — nur verschwindend geringe Mengen schwefelsaurer Salze enthalten [siehe weiter unten].)

Es ist nun a priori anzunehmen, dass dieser "organische" Schwefel, dessen Bindung in ähnlicher Art zu denken ist, wie bei den eiweissartigen Pflanzen- und Thiersubstanzen, beim Erhitzen mindestens zum allergrössten Theile sich verflüchtigen wird.

Er thut dies auch in der That zuweilen, vielleicht häufig, keineswegs aber immer, wie das 1. Rechenbeispiel weiter unten zeigt. Diese Thatsache aber erklärt unschwer die weitere: dass trotz der vorhin beim Schwefeleisen besprochenen Vorgänge der Coke in vielleicht der Mehrzahl der Fälle weniger Schwefel enthält, als er enthalten müsste, wenn der Schwefel nur als FeS<sub>2</sub> in der Kohle enthalten wäre. Warum aber auch bei günstiger Aschenzusammensetzung ein überraschend grosser Theil des "organischen" Schwefels bisweilen im Coke verbleibt, soll weiter unten erklärt werden.

Eine theilweise Entschwefelung durch theilweise Verbrennung von Schwefel im Ofen kann nicht ernstlich in Betracht gezogen werden. Einmal aus dem Grunde nicht, weil während des allergrössten Theiles der eigentlichen Vercokungs-, richtiger Entgasungs-Dauer, von eigentlichen Verbrennungsvorgängen nicht füglich die Rede sein kann. Dann ferner deshalb nicht, weil eine irgend ins Gewicht fallende Verminderung des Schwefels einen viel grösseren Coke-Abbrand zur Voraussetzung haben würde, als er unter normalen Verhältnissen angenommen werden kann und thatsächlich stattfindet.

Auch mit der Entschwefelung beim Löschen des Coke ist es gar wenig weit her und kann es nicht sein. Eine solche Entschwefelung, deren Statthaben beim Löschen durch Schwefelwasserstoff-Geruch sich zu erkennen giebt, scheint wegen dessen leichter Bemerkbarkeit bei schon minimaler Menge vielfach sehr überschätzt zu werden. Eine tiefgehende Entschwefelung (durch Bildung eines Gemisches von Eisenoxyden und von Schwefelwasserstoff) kann beim Zusammentreffen von glühendem Coke mit Wasser ausserhalb des Ofens nicht gedacht werden. Theils nicht wegen der doch verhältnissmässig schnell erfolgenden Abkühlung der Cokescharge, theils nicht wegen des doch nur wenig tiefen Eindringens des Wassers in den Cokes.

Auf eben demselben Prinzip beruht bekanntlich die (wenigstens in Vorschlag gebrachte, aber schwerlich viel zur Ausführung gelangte) Entschwefelung im Ofen. Dieselbe hat — oder hätte — den gewaltigen Nachtheil im Gefolge, dass sie neben einer, die Entschwefelung weitaus überwiegenden Verbrennung von Cokesubstanz herläuft, also neben einer "Wassergas"-Erzeugung im Sinne der ineinander übergehenden Prozesse:

$$C + H_2O = CO + H_2$$
 und  $C + 2 H_2O = CO_2 + H_4$ .

Mit dieser letzten Betrachtung ist man unmittelbar vor die Frage gestellt:

Wie erzeugt man möglichst schwefelarmen Coke?

In dem ausgezeichneten Werke M. Ballings "Metallurgische Chemie" (Bonn 1882) ist auf pag. 188 bis 191 eine vortreffliche Zusammenstellung aller derjenigen Vorschläge und Veranstaltungen enthalten, welche gemacht und getroffen sind zur

Muck, Steinkohlen-Chemie. 2. Aufl.

14

Cokeentschwefelung im Ofen und ausserhalb desselben. Beschrieben sind l. cit. die Methoden von:

- 1. Barthelemy und Armstrong: Eintreiben von Wasserstoff (wie soeben besprochen);
- 2. Bessemer: Aufbereitung des Kohlenkleins durch Chlorcalciumlauge von 1,35 spec. Gewicht (streng genommen nicht hierhergehörig);
- 3. Bleibtreu: Vercoken mit 10% Kalkzuschlag. Dies zielt nicht auf Entschwefelung ab, sondern auf Bildung von Schwefelcalcium, was der Bildung von Schwefeleisen entgegenwirken soll;
- 4. Calvert: Vercoken unter Kochsalzzuschlag, wodurch das FeS (?) mit NaCl in Eisenchlorür und Schwefelnatrium sich umsetzen soll. Jenes soll, bei höherer Temperatur mit Wasserdampf in Berührung kommend, Eisenoxyd und Chlorwasserstoff liefern, dieses (Na<sub>2</sub>S) in die Schlacke gehen. Das Verfahren soll bei vereinzelten Versuchen gute Resultate ergeben haben;
- 5. Kopp: Löschen des gezogenen Coke mit verdünnter Salzsäure. Wenn diesem Verfahren des Kostenpunktes halber einerseits nur lokale Bedeutung zuerkannt werden kann, so dürfte andererseits auch ein praktischer Erfolg aus wesentlich demselben Grunde sich bezweifeln lassen, wie die belangreiche Entschwefelung durch Löschen mit blossem Wasser allein, nämlich ungenügendem Eindringen der Säure. Endlich ist dabei die nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, dass der Schwefel wesentlich als Schwefeleisen (und wohl als FeS) vorhanden sei:
- 6. Claridge und Roper: deren Verfahren, von besonderer Ofenkonstruktion abgesehen, wie 1. auf Anwendung von Wasserdampf beruht;
- 7. Grandidier und Rue: Erhitzen des Coke in einem auf "21/2 Atm. komprimirten Luftstrom" auf 250 300°. Hierbei soll das FeS oxydirt werden, aber der Coke selbst nicht in Brand gerathen. Die entstandene schweflige Säure soll sich zum Theil zu Schwefelsäure oxydiren, diese schliesslich Alumi-

niumsulfat bilden und durch dessen schliessliche Auslaugung völlig schwefelfreie Coks erhalten werden (!);

- 8. Mankowskys Entschwefelungs-Vorrichtung erwähnt Balling ohne Beschreibung derselben;
- 9 Philipparts Vorschlag läuft auf Erzeugung von Kalkcoke hinaus.

Wenn die unter 1 bis 9 citirten Vorschläge und Veranstaltungen entweder Vorschläge geblieben oder über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen sind oder andere als lokale Bedeutung nicht gewonnen haben, so ist damit nahe genug gelegt, zur Erzeugung schwefelarmer Coke einen andern Weg einzuschlagen als den der Entschwefelung.

Dieser andere Weg aber kann nur in einer Richtung liegen: in der Auswahl des Materials, der Kohle also.

Irrig, ganz irrig ist die sehr verbreitete Annahme: die schwefelärmste Kohle liefere jederzeit den schwefelärmsten Coke und umgekehrt u. s. w. Irrig ist diese Annahme aus zweierlei (andeutungsweise bereits vorausgeschickten) Gründen.

1. Aus einer Kohle, deren Schwefel nur in Form von FeS<sub>2</sub> darin enthalten ist, wird nur dann annähernd ein Maximum von Schwefel<sup>1</sup>) wirklich ausgetrieben werden können, wenn die Mineralsubstanz der Kohle nur minimale Mengen von Eisen-, Calcium- und Magnesiumverbindungen enthält. Ganz besonders gilt dies für andere Eisenverbindungen als Schwefelkies.

Meist deutet die mehr oder minder intensivrothe Farbe der Steinkohlenasche schon auf das Vorhandensein von viel mehr Eisen hin, als an Schwefel gebunden sein kann. Oftmals aber lässt sich einer nur blass oder sogar gar nicht

<sup>1)</sup> Unter Hinterlassung von Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> oder Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>, was sich in keinem Falle mit Sicherheit wird voraussehen und feststellen lassen. Ohne praktische (rechnerische) Bedeutung auch wäre die Annahme eines "etwa der Formel" Fe<sub>8</sub>S<sub>7</sub> (= Fe<sub>2</sub>S + 6FeS) ausdrückbaren Sulfids, wie Hochstätter (vergl. Percy's Metallurgie Bd. II, 42/43) es durch Glühen von FeS mit Kohle im kohlegefütterten Tiegel erhielt.

röthlich gefärbten Asche ein Eisenüberschuss (im gedachten Sinne) schlechterdings nicht ansehen. Dieser Fall ist gegeben, wo die vielleicht stark eisenhaltige Asche zugleich relativ viel Kalk enthält. (Eisenoxyd-Kalk [Kalkferrat] ist unter Umständen farblos bis höchstens gelblich. Erst durch Zerstörung der Verbindung durch starke Säuren und nachheriges Glühen tritt die rothe Farbe des so frei gemachten Eisenoxyds hervor, wie sich dies an gelblichen kalkhaltigen Ziegelsteinen demonstriren lässt, welche oft viel mehr Eisenoxyd enthalten als dunkelroth gefärbte, aber kalkarme [vergl. Muck: "Ueber Steinkohlenasche etc." pag. 12 und Biedermann und Gabriel: "Bericht der Deutschen chemischen Gesellschaft", 1877, Nr. 14].)

Steinkohlen können Eisencarbonat, Eisenoxyde und Fisen silicat enthalten. Was aber wird aus diesen Eisenverbindungen (jedenfalls den erstgenannten) im Coksofen? Ganz gewiss dasselbe wie im Hochofen; d. h. sie werden zu metallischem Eisen reduzirt und zwar schon bei schwacher Rothgluth. Das reduzirte Eisen aber wird ohne Frage den gleichzeitig oder nachher erst ausgetriebenen Schwefel zu Eisensulfid (hier wohl zu FeS) binden. Ingleichen wird Schwefelkohlenstoff, der sich im Coksofen ganz gewiss temporär bildet, mit Eisen und auch glühenden Oxyden der alkalischen Erdmetalle unzweifelhaft Sulfide bilden. Also nicht sowohl von dem Gesammtschwefelgehalt einer Kohle, sondern von der Natur der Mineralbestandtheile wird es abhängen, ob viel oder wenig des durch Erhitzen aus dem Schwefelkies ausgetriebenen oder (und) des "organischen" Schwefels mit den Vercokungsgasen entweicht oder in Form von Sulfiden im Coke verbleibt.

Hierauf also ist strengstens Rücksicht zu nehmen, wo es sich um Erzeugung von schwefelarmem Coke handelt und um solchen zu erzielen, sind zwei Wege gegeben:

- I. a) Analyse der Cokskohle auf Gesammtschwefel neben
  - b) Analyse der Cokskohlenasche auf Fe, Ca und Mg.

Danach hat man entweder die schwefelärmste oder — was weit wichtiger — die mit dem geringsten Eisen- (und demnächst Kalk- und Magnesia-) Gehalt zu wählen. Oder unter Umgehung von Ib:

- II. a) Bestimmung des Gesammtschwefels der in Wahl stehenden Cokskohlen und
  - b) desgl. der aus a durch Tiegelvercokung erhaltenen Cokes.

Der Weg II ist jedenfalls der einfachere, aber ebenfalls sicher zum Ziele führende.

Der praktische Coksbrenner könnte vom Standpunkt seiner Betriebsgepflogenheiten aus gegen diesen Vorschlag den Einwand erheben: dass es schlechthin nicht angängig sei, flötzweise oder bei der üblichen Sortirung oder Aufbereitung der Förderkohle nach Korngrösse die anempfohlene Auswahl zu treffen. Eine unüberwindliche Schwierigkeit liegt darin nicht. Es würde einen wesentlichen Fortschritt bedeuten, wenn eben gerade die Auswahl der zu vercokenden Kohle, die ja nicht immer bloss Sieb- oder Waschprodukt ist, nicht bloss nach der freilich bequemeren, aber sicherlich nicht immer rationellen blossen Wahl nach Korngrösse, sondern unter Berücksichtigung der Qualität der Kohle geschähe. Diese aber richtet sich nach der Qualität der Asche und namentlich nach dem durch direkten Versuch leicht zu ermittelnden Schwefelgehalt der Kohlen, unter denen man zu wählen hat, ganz besonders aber nach dem Schwefelgehalt der aus diesen erzeugten Cokes.

Diese Ausführungen stützen sich auf nachstehende Daten, deren Interpretirung sich zum Theil ganz von selbst ergiebt.

Eine Kohle mit dem aussergewöhnlich niedrigen Aschengehalt von  $2,48\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  und einem Coksausbringen von  $67,72\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  besass einen Schwefelgehalt von  $0,92\,^{\rm 0}/_{\rm 0}!$ 

Die Asche hatte folgende Zusammensetzung:

$$SiO_{2} = 46,53$$
  $CaO = 0$   
 $Al_{2}O_{3} = 42,90$   $MgO = 0$ 

 $F_{8}O_{8} = 9.70 = 6.28$  met. Fe

(Alkalien, Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht best.)

Der Eisengehalt der Kohle berechnet sich zu 0,1557 %. - 0,1557 Eisen würden nur 0,1771 Schwefel (zu FeS2) zu binden vermögen. Da die Kohle ausserdem keine Sulfate enthielt (und mit Mineralsäuren kaum eine Spur Schwefelwasserstoff entwickelte), so enthielt sie mindestens 0,92 - 0,1771 = 0,7429 %, organischen" Schwefel (80,74 % des ganzen Schwefelgehaltes). Ueberraschenderweise enthielt der Tiegelcoke aus der Kohle 0,86 % Schwefel! Wenn gar kein Schwefel beim Vercoken wegginge, so würde derselbe (bei 67,72 Coksausbringen) auf 1,358 % im Coke sich anreichern.

Zwei Versuche, bei denen chemisch reines Eisenoxyd der gepulverten Kohle zugesetzt und mit vercokt wurde, ergaben folgende Resultate:

- 1. Coke aus Kohle mit 11% Eisenoxyd-Zusatz enthielt 1.200 S.
- 2. Coke aus Kohle mit 3 % Eisenoxyd-Zusatz enthielt 0.962 S.

Die Versuche ergaben also das zu erwartende Resultat (s. o.), dass mit zunehmendem Eisenoxyd-Zusatz eine wachsende Menge Schwefel durch das jedenfalls partiell reduzirte Eisen zurückgehalten wird.

Der Zusatz von 3% Eisenoxyd entspricht in der Wirklichkeit vorkommenden Fällen, denn Kohlen mit 3% (und noch viel mehr) Eisenoxyd - NB. in der Kohle, nicht in der Asche - sind häufig genug.

Wie aber erklärt sich die grosse Menge des ohne Eisenoxyd-Zusatz im Coke verbleibenden Schwefels (0,7429 %), welcher "organischer" sein muss? Analogien dafür, bieten zwei schwefelhaltige Naturprodukte - als vorläufige und leicht zu vermehrende Analogieen wenigstens - nämlich getrocknetes Eigelb und Horn.

Getrockn. Eigelb enthielt  $0.45\,^{0}/_{0}$  S und gab  $8.83\,^{0}/_{0}$  "Coke" ¹) Eigelb-"Coke" "  $0.49\,$  " " Horn "  $3.08\,$  " " und gab  $14.40\,^{0}/_{0}$  "Coke" Horn-"Coke" "  $1.04\,$  " "

Es zeigt sich auch hier, dass selbst bei den minimalen Aschengehalten und minimalen Gehalten der Asche an Eisen ganz bedeutende Mengen Schwefel im Vercokungsrückstande verbleiben. So beim Eigelb unter Rückberechnung von dessen "Coke" auf Eigelb etwa 1/10 des ganzen Schwefelgehaltes nach dem Ansatz:

Coke S 
$$100:0.49 = 8.83: x = 0.9432,$$

d. h. in 100 Eigelb = 8,83 Coke verbleiben nach dem Vercoken 0,0432 % (pp ½0) und im Horn nach gleicher Berechnung 0,14976 (pp ½0) des ganzen Schwefelgehaltes zurück. (Ganz glücklich gewählt sind solche Beispiele wie Eigelb und Horn alle nicht, da dergleichen Körper im Vergleich mit Kohle ja alle sehr viel mehr Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und deshalb ungleich mehr Schwefel verlieren müssen.)

Eine gute Analogie für den Rückhalt an Schwefel im Coke bietet der Stickstoff, von welchem bekanntlich nicht weniger als etwa <sup>8</sup>/<sub>4</sub> des in der Kohle enthaltenen im Coke zurückbleiben! Man hat gewiss nie daran gedacht, und darf es wohl auch nicht, dass der Stickstoff im Coke (wie in der "Thierkohle") als irgend eine Metallverbindung (Cyanmetall?) zurückgehalten sei. Die hier besprochenen Fälle zeigen, dass auch der Schwefel zum Theil nicht an Metall gebunden im Verkohlungsrückstand (Coke) der Steinkohle verbleiben kann.



<sup>1)</sup> Unter "Coke" ist hier der Vergleichbarkeit halber der eisenoxydfrei berechnete verstanden und das Eisenoxyd unreduzirt gedacht. Bis zu welchem Grad das zugesetzte Eisenoxyd reduzirt wird, entzieht sich gänzlich der Untersuchung. Eine wesentliche Aenderung erleiden die Zahlen bei Annahme selbst völliger Reduktion nicht, beispielsweise würde beim Versuch 1 der Schwefelgehalt sich statt zu 1,20 zu 1,555 berechnen.

Gleichzeitig zurückgreifend auf den vorhin besprochenen Vorschlag der Entschwefelung mittels Salzsäure führe ich jetzt ein paar Versuche an, welche zeigen:

- 1. dass die frühere Annahme, worauf sich der Vorschlag der Salzsäureentschwefelung stüfzte, nämlich: dass der Coke den Schwefel meist als Einfachschwefeleisen (oder sonst ein Eisensulfid) enthält, nicht richtig war;
- 2. wie gering überhaupt die als Schwefelwasserstoff entfernbare Menge Schwefel (wahrscheinlich in den meisten Fällen) ist, selbst wenn man mit Säure anhaltend kocht;
- 3. wie minimal auch die Menge der im Coke enthaltenen Sulfate ist.

Zu den Versuchen wurde sowohl Coke mit eisenarmer (a), wenig eisenhaltiger (b) wie auch eisenreicher Asche (c, d und e) ausgewählt.

Je 10 g Cokspulver (mit überall mehr als 6 % Asche) wurden im Wasserstoffstrom mit Salzsäure anhaltend gekocht, das entweichende Gas durch mit Bromsalzsäure beschickte Kugelröhren geleitet u. s. w., sowie auch die Schwefelsäure in der vom Coke abfiltrirten salzsauren Lösung bestimmt.

			Gesammt-	alsSH2entw.	als Sulfat vorh.
			S	s	S
eisenarm		<b>a</b> )	0,88	0,048	0,02
wenig eisenhaltig.		b)	1,38	0,240	2,01
		( c)	1,12	0,350	0,03
stark eisenhaltig .		(d)	0,84	0,195	0,015
		( e)	1,18	0,235	0,013

Wie man sieht, entspricht dem Gesammtschwefelgehalt weder die Menge des als Schwefelwasserstoff austreibbaren, noch der des als Sulfat vorhandenen, noch dem Eisengehalt der Asche. Bei weitem die Hauptmenge des Schwefels muss demnach in ähnlicher Weise zurückgehalten sein wie der Stickstoff im Coke (und der "Thierkohle") und zumeist wohl vom "organischen" Schwefel der Kohle herrühren.

Aus allen vorstehenden Daten und daran geknüpften Betrachtungen geht für die Praxis folgendes hervor:

- 1. Der Schwefelgehalt einer Kohle an sich sei er ein hoher oder nur ein mässig hoher lässt keinen Schluss zu auf den Schwefelgehalt des daraus erzeugten Cokes.
- 2. Man darf niemals erhoffen, aus Kohle, wenn deren Schwefelgehalt ein sehr niedriger ist, einen schwefelarmen Coke zu erzielen, sobald die Asche eben dieser Kohle reich ist an Eisen, Kalk und Magnesia, namentlich an Eisen.
- 3. Ueber den Schwefelgehalt eines zu erzeugenden Coke erhält man nur in der Weise Aufschluss, dass man aus der betreffenden Kohle einen Probecoke (im Platintiegel ebenso gut oder noch besser wie auf andere Weise) darstellt, und den Schwefelgehalt dieses Probecokes bestimmt.

Es ist räthlich, den Tiegelcoke immer durch eine gleich lange Glühdauer (im Platintiegel) — 4, 5 Minuten — und auch unter sonst immer gleichen Bedingungen zu gewinnen. Für die Berechnung ist die als feststehend anzusehende Thatsache massgebend, dass die Ausbeute im Ofen etwa 6% hinter der im Platintiegel zurückbleibt. Comparative Werthe erhält man auf diese Weise in jedem Falle, wie auch die nachher mitgetheilten Schwefelzahlen und Cokesausbeuten zeigen.

Westfälischer Coke enthält ziemlich selten unter 0,8 % Schwefel. Gehalte von über 1 bis 1,5 % sind die häufigsten, noch höhere — bis 1,8 % wiederum selten. Angaben von 0,2 (!) sind einfach unglaubwürdig. Englische Cokes, deren Schwefelgehalt besonders niedrig sein soll, untersuchte Verfasser des Oefteren, um jedoch zu ganz ähnlichen Resultaten zu gelangen wie die vorstehenden.

# B. Coke (als Nebenerzeugniss).

Hierunter ist der bei der Leuchtgasbereitung erhaltene verstanden, welcher sich von dem Ofencoke durch geringe Festigkeit und mehr russ- als eisenschwarze Farbe unterscheidet und

seiner leichteren Verbrennlichkeit halber als Heizmaterial Verwendung findet, soweit er nicht in den Gasfabriken selbst zur Retortenheizung verbraucht wird. Die Bröckeligkeit der Gascokes entspricht dem Verhalten der Gaskohle bei der Tiegelvercokung (s. p. 47) und die mehr mattschwarze Farbe der Entwickelung oder Bildung einer grösseren Menge kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, welche in starker Hitze Kohlenstoff abscheiden, und so z. Th. auch die Bildung von Retortenkohle (Retortengraphit), wie er zu Kohlenelementen verwendet wird, veranlasst. Es wird dies in folgender Weise veranschaulicht:

$$\frac{\text{CH}_3\text{H}}{\text{CH}_3\text{H}} = \frac{\text{CH}_2\text{H}}{\text{CH}_2\text{H}} + 2\text{H} = \frac{\text{CH}}{\text{CH}} + 4\text{H} = \frac{\text{CH}}{\text{CH}} + 6\text{H} = \frac{\text{C}}{\text{C}} + 8\text{H}$$

$$2\frac{\text{Moleküle}}{\text{Methan}} = \frac{1}{\text{Molekül}} = \frac{1}{\text{Mo$$

# C. Theer.

Es werden um so mehr flüchtige Produkte (Theer, Theerwasser und Gas) erhalten, je reicher an Wasserstoff das der trockenen Destillation unterworfene Material ist. (Siehe auch S. 26.) Die am wenigsten leicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen finden sich in den Kondensationsvorrichtungen neben einem Theil des wässerigen Destillates zu einer schwarzen zähflüssigen Masse von 1—1,2 sp. Gew. verdichtet — als Theer vor.

Die Ausbeute von Theer (— Steinkohlentheer hier speziell gemeint —) schwankt zwischen  $(2^{1/2}-4^{1/2})^{0/2}$  und ist um so grösser, je gleichmässiger die Erhitzung und je niedriger die Temperatur. Auch die Qualität (Zusammensetzung) des Theers ist eine verschiedene je nach der Destillationstemperatur, bezw. der Art der Erzeugung und der Kohlenqualität. Mit zunehmenden flüchtigen Bestandtheilen resp. zunehmendem "disponiblem" Wasserstoff in den Kohlen nimmt nicht verhältnissmässig die Quantität des Gases, aber wohl des Theeres zu. Die einzige Quelle der Theererzeugung war vor noch wenigen Jahrzehnten

die Leuchtgasfabrikation, welche auch heute noch den meisten (— und wie man früher annahm, auch stets den besten —) Theer liefert.

Der Theer, ehedem ein höchst lästiges Nebenprodukt der Gasfabriken, bildet heute die Grundlage einer gewaltigen und in immer noch weiterer Ausdehnung begriffenen Industrie.

Für diese kommen nächst dem Gastheer die sehr beträchtlichen Quantitäten von Theer in Betracht, welcher als Nebenprodukt bei der Cokesfabrikation gewonnen wird — der Cokestheer (Cokesofentheer, Zechentheer). Mit der Nebengewinnung von Theer (und Ammoniak) wurde schon zu Anfang der 60° Jahre auf belgischen Cokereien begonnen, am frühesten wohl auf den "Charbonnages des produits" bei Mons, dann im südlichen Frankreich (Terre noire) Mons, Bességes u. s. w. und erst zu Anfang der 80° Jahre in Deutschland.

Die Konstruktion der ältesten Oefen knüpft sich vorzugsweise an die Namen Knab und Carvés, welches letzteren System besonders namhafte Verbesserungen erfahren hat in Deutschland durch A. Hüssener, in England durch Jameson und Simon, welchen eine grosse Anzahl Anderer<sup>1</sup>) (nach Dutzenden zählender) folgte. Von diesen seien gemäss den von ihnen in Deutschland erzielten bedeutenden Erfolgen besonders genannt: Dr. C. Otto und G. Hoffmann<sup>1</sup>).

Die Theergewinnungsöfen leiten sich von drei Grundformen ab, nämlich:

1. von dem meilerartigen "Bienenkorbofen", dessen Erhitzung durch Verbrennung eines Theiles der Kohlen mittels zugeleiteter Luft bewirkt wird,

<sup>1)</sup> Lunge verzeichnet in seinem ausgezeichneten Spezialwerk "Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks" III. Aufl. 1888, 31 Patentnehmer auf "Theergewinnungsöfen".

In Rheinland-Westsalen (einschliesslich Saarbrücken) und Schlesien sind derzeit etwa 1730 Oesen mit Nebengewinnung in Betrieb und in Bau begriffen, wovon die Firma Dr. C. Otto & Cie. in Dahlhausen a. d. Ruhr allein mit pp. 1280 betheiligt ist.

- 2. von den Coppée'schen und
- 3. von den Knab-Carvés'schen und Pauwells-Dubochet'schen Ofen.

Die unter 2 und 3 genannten Oefen sind liegende, geschlossene und werden durch Verbrennung der Destillationsgase von Aussen (ohne Lufteintritt in's Innere) geheizt. Sie sind unter sich unterschieden durch die Art der Führung der Feuerzüge.

Die grössten Erfolge verdankt die Theerofenindustrie in erster Linie der von G. Hoffmann herrührenden Kombination Siemens'scher Regeneratoren mit den gewöhnlichen Coppée-Oefen. Zu erwähnen sind die Bestrebungen Lürmanns, welche auf (unter Druck erfolgender) Beschickung der Oefen gerichtet ist, und namentlich auch die eine möglichste Verdichtung der Cokescharge anstrebenden Veranstaltungen F. Brunck's und Quaglio's¹).

Ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten der Konstruktionen und des Betriebes der Oefen liegt ausserhalb des thunliche Beschränkung heischenden Planes dieses Buches.

Bei den Theeröfen (Cokesöfen "mit Nebengewinnung") entweichen die Vercokungsgase durch Oeffnungen im Gewölbe mit etwa 700°, treten durch Steigrohre an jedem einzelnen Ofen in die "Vorlage" — ein gemeinsames, horizontal längs der Batterie liegendes Rohr —, wo ein Theil des Theeres bereits verdichtet wird. Der Rest des Theeres verdichtet sich in den "Gaskühlern" und "Gaswaschern" mit dem Ammoniakwasser (s. Abschn. D) und trennt sich von diesem in Cisternen nach dem spec. Gewicht. (Die von Theer und Ammoniak befreiten auf 13°—17° abgekühlten Gase werden durch Exhaustoren (Gassauger) nach den Oefen zurückgedrückt und im Sohlkanal und den Vertikalzügen mit heisser Luft von 1000° verbrannt²). Diese wird durch

<sup>1)</sup> Mit den stehenden (Appolt'schen) Oefen hat sich die "Nebengewinnung mit viel minderem Erfolg in Verbindung bringen lassen.

<sup>2)</sup> Einige theerdestillirende Cokereien, z. B. Aktiengesellschaft in Bulmke (A. Hüssener), auf 4 Zechen in Westfalen (Dr. C. Otto & Cie.) sind in neuester

einen Ventilator eingeblasen und durch Regeneratoren erhitzt, welche unter der Ofensohle der Batterie entlang liegen und von den durchstreichenden Verbrennungsprodukten geheizt werden. Dazu aber wird nur ein Theil des Gases verbraucht, und ein bedeutender Rest für sonstige Heiz- und auch Beleuchtungszwecke verwendet. Die bei Anwendung gewöhnlicher Brenner nur geringe Leuchtkraft der Gase, welche nicht mehr viel schwere Kohlenwasserstoffe enthalten, kann durch besondere Brenner mit sich kreuzenden Gasausströmungen erheblich gesteigert werden.)

Die direkte Verwendung des Theeres erstreckt sich nur in geringem Maasse auf Erzeugung von Leuchtgas, welche wenig Erfolg gehabt hat.

Viel Theer wird als konservirender Anstrich für Eisen, Stein und Holz verwandt. Für letzteren Zweck aber mit geringerem Erfolg wie Holztheer, welcher tiefer in das Holz eindringt und auf demselben einen haltbaren Ueberzug bildet, wogegen Steinkohlentheer durch Verdunsten des darin enthaltenen Naphthalins rissig wird. Besser als roher Theer eignet sich der "präparirte" wie er durch Vermischen von Theerpech (s. u.) und Schweröl erhalten wird.

Bedeutend ist die Verwendung des Steinkohlentheeres zur Fabrikation von Dachpappe. In grösserer Menge wird Stein-

Zeit dazu übergegangen, aus den von Theer und Ammoniak befreiten Gasen vor deren Rückleitung nach den Verbrennungskanälen der Oefen Benzol zu gewinnen, und zwar mit bestem Erfolg, wie es heisst. Es ist dies eines der nicht allzuseltenen Beispiele von Wiederaufnahme bereits fast in Vergessenheit gerathener Vorschläge unter veränderten Verhältnissen. Denn schon im Jahre 1869 haben sich E. Engelhorn, H. Caro, A. und C. Clemm (und Lake für England) ein Verfahren patentiren lassen, Benzol aus Steinkohlengas dadurch zu gewinnen, dass Lösungsmittel für Benzol, wie Steinkohlentheeröl, Petroleum Schieferöle, fette Oele u. s. w. mit dem Gas in Berührung gebracht werden. Ebenso haben sich 1887 Friedländer und Quaglio ein ähnliches Patent (für England) ertheilen lassen, wonach dem Gas durch dünnen Theer (in Scrubbern) Kohlenwasserstoffe entzogen und nach erfolgter Sättigung damit abdestillirt werden. Das jetzt allgemeiner eingeschlagene (sorgfältig geheimgehaltene) Verfahren beruht auf direkter Verdichtung.

kohlentheer durch unvollkommene Verbrennung auf Schwärze (Russ) verarbeitet und bedeutende Quantitäten endlich zur Herstellung der Converterfutter beim basischen Stahlprozess verbraucht.

Wo lokale Ueberproduktion und Transportschwierigkeiten ein bedeutendes Sinken der Theerpreise bedingte, ist die Verwendung des Theeres zu Heizzwecken zu einer lebhaft umstrittenen und z. Th. auch mit gutem Erfolge gelösten Frage geworden. (Vergl. Lunge a. a. O.)

Die allerwichtigste Verwerthung des Theers ist und bleibt die durch Destillation, welche bereits in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts, zumal aber zur Zeit, als der Theer ein sehr lästiges Nebenprodukt war, versucht wurde.

Während die in den Hauptkulturländern destillirte Menge Theer im Jahr 1873 etwa 28000 Tonnen betrug, ist dieselbe im Jahr 1887 auf rund 590000 gestiegen und vertheilt sich ungefähr wie folgt:

England:	400 000
Deutschland:	65000
Frankreich:	60 000
Belgien:	50 000
Holland:	15000

Die Elementarzusammensetzung von Theer ist etwa die folgende, wie sie E. Mills 1) für Londoner und Schottischen angiebt:

Kohlenstoff	77,53	85,33
Wasserstoff	6,33	7,33
Stickstoff	1,03	0,85
Schwefel	0,61	0,43
Sauerstoff	14,50	6,06
	100,00	100,00

Der Theer ist (einschliesslich der auch darin enthaltenen Bestandtheile von Ammoniakwasser und Leuchtgas) ein höchst

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 326.

komplizirtes Gemenge von Verbindungen, deren Lunge (a. a. O.) nicht weniger als rund 150 aufzählt, von denen etwa <sup>9</sup>/<sub>10</sub> sicher nachgewiesen sind.

Insgesammt vertheilen sich diese Körper auf mehrere Klassen und Gruppen, wie nachstehend mitgetheilt:

### A. Kohlenwasserstoffe (rund 80).

Von diesen sind angehörig und hauptsächlich zu nennen;

I. Dreiundzwanzig der Methanreihe (CnH2n+2). Vier

derselben sind gasförmig resp. leicht verdichtbar: Methan, Aethan, Propan, Butan, 17 flüssig; vom Pentan ( $C_5H_{12}$ ); in aufsteigender Reihe (um je CH<sub>2</sub>) bis zum Sedecan ( $C_{16}H_{34}$ ), fest: die bei  $40^{\circ}-60^{\circ}$  schmelzbaren Paraffine von  $C_{17}H_{38}$  bis  $C_{27}H_{56}$ .

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

II. Acht der Aethylenreihe (CnH2n), wovon gasförmig: Aethylen, Propylen und 3 Butylene, und flüssig: Amylen, Hexylen und Heptylen.

- III. Vier (und mehr) der Additionsprodukte der Benzolreihe (CnH2n).
- IV. Zwei gasförmige und sechs flüssige der Acethylenreihe CnH2n-2).
  - V. Das flüssige Nonon ( $C_9H_{14}$ ) der Reihe CnH2n-4.

 $C_6H_6$ 

- VI. Elf allergrösstentheils flüssige der Benzolreihe (CnH2n--6).
  - VII. Zwei (flüssige) Styrole (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> u. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>).
- VIII. Das feste Naphthalin  $(C_{10}H_8)$  und B-Methylnaphthalin und vier flüssige der Reihe.
  - IX. Acenaphten und neunzehn andere dahin gehörige

# B. Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser, Holzgeist (?), Weingeist (?), Aceton (?), Aethylmethylketon (?).

Essigsäure, Benzoësäure und achtzehn feste Phenole und Verwandte.

# C. Schwefelhaltige Körper.

Gasförmige: Schwefelwasserstoff, Schwefelam monium, Rhodanam monium, Schwefelige Säure, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxydsulfid etc. etc. Thiophen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) und zwei andere flüssige.

# D. Chlorhaltige. (Salmiak).

# E. Stickstoffhaltige.

Einige dreissig basische, davon Ammoniak und schwefelhaltige Ammoniumverbindungen, Anilin und Homologe, die Pyridinbasen u. a. meist flüssige. Endlich sechs nichtbasische, das Pyrrol u. a.

Von den vielen der vorstehend aufgeführten Körpern sind es nur etwa neune, welche isolirt technisch gewonnen werden; die übrigen sind entweder nur in sehr geringer Menge im Theer vorhanden oder finden mit einander gemischt direkt Verwendung. Gruppenweise trennt man die Theerbestandtheile durch fraktionirte Destillation. Um dieselbe möglichst ruhig und gefahrlos vor sich gehen zu lassen, erstrebt man eine vorgängige thunlichst vollständige Entwässerung des Theers, die man durch längeres Absitzenlassen und auch wohl geeignetes Vorwärmen bewirkt. Der Theer wird danach in "Blasen", d. i. schmiedeeisernen Cylindern (— seltener dampfkesselartigen liegenden Gefässen —) von einem Inhalt bis 25 Tonnen durch (meist) direkte Feuerung destillirt — häufig gegen das Ende unter Einleiten von überhitztem Dampf. Das an-

fänglich sich oben ansammelnde Wasser wird durch kleine Hähne abgelassen, das nach beendeter Destillation zurückbleibende Pech an tiefster Stelle des nach innen gewölbten Bodens, oder durch Dampfdruck nach oben entleert. Der Helm besitzt ein Mannloch (eventuell ein Sicherheitsventil), ein Austrittsrohr für die Dämpfe und eine Oeffnung für das Thermometer.

Die sich ergebenden Destillate ("Fraktionen"), wie sie in Kühlschlangen verdichtet abfliessen und getrennt aufgefangen werden, bezeichnet man wie folgt:

		0/o	Ausbeute:
1.	"Vorlauf" bis 105 oder 110°		2-4
2.	Leichtöl bis 210		<b>7</b> — 8
3.	Carbolöl (für Phenol und Naphtali	n))	•
4.	Schweröl (auch "Grünöl")	. }	32 - 35
5.	Anthracenöl über 270°	. J	

Nachstehend ist ein Schema der Steinkohlentheerdestillation (nach Lunge) mitgetheilt, und danach einige Angaben über die Verarbeitung der reineren Produkte (Benzol, Naphtalin u. s. w.) gemacht, welchen ebensolche über den Destillationsrückstand (Pech) sich anschliessen.

# Schema der Steinkohlentheerdestillation.

	Handelsprodukte:
Entwässerung	Ammoniakwasser
Destillation	
T English the 1700 Ammoniakwasser	
L. Fraktion bis 1.00° (Vorlauf, Rektifizirt in Benzolblase	٠
1. Produkt bis 1100, chemisch gewaschen, mit Dampf destillirt, giebt a)—	
b) Schwaches Benzol, geht zu I. 2.	90 prozentiges Benzol
2. Produkt bis 1400, behandelt wie 1., giebt a) Erste Fraktion	_
b) Zweite Fraktion	_50 prozentiges Benzol
c) Dritte Fraktion, wird wieder destillirt	•
d) Vierte Fraktion-	Г
3. Produkt bis 1700, behandelt wie 1. und 2. giebt	Auflösungsnaphta
a) Erste Fraktion	, 
b) Zweite Fraktion	-Brennaphta
c) Rückstand in der Blase, geht zu II.	•
II. Fraktion, von 170 bis 230° = Mittelöl	
Gewaschen mit Natronlauge giebt	
1. Oel, destillirt in Leichtölblase, giebt	
a) Destillat bis 170°, geht zu I. 3.	
b) " " 230° giebt ————————————————————————————————————	_Naphtalin
c) Rückstand geht zu III.	
2. Lauge, zersetzt mit einer Mineralsäure giebt	
a) Wässerige Lösung von Natronsalzen	
b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt und giebt	Carbolsäure
8) Abfallöle, gehen zu II. zurück	I. zurück

	8	
III Fraktion, von 230 bis 270° == Schweröl (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet) kann auf Carbolsäure und Naphtalin behandelt werden; gewöhnlich nur verwendet als	<ul> <li>[V. Fraktion. Anthracenöl; wird filtrirt oder kalt gepresst, giebt</li> <li>1. Oele, werden destillirt und geben:  a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV. 2, b) flüssiges Destillat, geht zu III. b) oder wird von Neuem destillirt, c) Rückstand von Pech, Cokes u. dergl.</li> <li>2. Rückstand wird heiss gepresst und giebt a) Oele, behandelt wie IV. 1. b) Rohanthracen, wird mit Naphta etc. gewaschen und giebt c) festen Rückstand a) Lösung, wird destillirt und giebt giebt b) Lösung, wird destillirt und giebt aa) Destillat-Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt, bb) Rückstand, best. aus Phenanthren etc., wird verbrannt zu Lampenschwarz</li> </ul>	ler Firnissen etc
Ħ	2	<b>5</b>

Die Bestandtheile eines Rheinischen Theeres wurden (1887) von G. Schulz wie folgt angegeben:

				0/o
Gereinigtes Benzol		. •	=	1
Reines Anthracen			_	1/3
Reines Naphtalin .			=	2
Theerole		•	=	30
Pech			==	60
Ammoniakwasser .			= :	2-10

Es sei hier bemerkt, dass ein noch nicht beseitigtes Vorurtheil gegen den Cokesofentheer (zu Gunsten des Gastheeres) ein völlig berechtigtes nicht ist, da der Behauptung des Minderwerthes Cokesofentheer-Analysen (auf Destillate) gegenüberstehen, welche gerade das Gegentheil bekunden. Etwaiger Minderwerth von Cokestheer kann freilich sowohl auf gelegentlichen kalten Ofengang, als auch auf Qualitätswechsel gewisser Kohlen derselben Lagerstätte zurückzuführen sein. Als feststehend kann jedoch angenommen werden, dass z. B. schlesische Kohlen werthvolleren Theer liefern als westfälische.

Der aus Gichtgasen von Anthracithochöfen gewonnene Theer ist von ganz anderer Beschaffenheit als der Cokesofen- und Gastheer und zu den gleichen Zwecken nicht verwendbar wie jene. Das Gleiche ist vom Theer der Gasgeneratoren zu sagen.

Benzol (und Toluol), Naphtalin, Anthracen, Phenol (sowie auch Pyridinbasen<sup>1</sup>) sind diejenigen Theerprodukte, welche in grosser Menge fabrikmässig gewonnen werden, und namentlich zur Herstellung der zahlreichen "Theerfarbstoffe" dienen.

Benzol und Toluol werden durch Behandlung mit Salpetersäure (und Schwefelsäure) in Nitrobenzol und Nitrotoluole verwandelt, und diese mittelst nascirendem Wasserstoff in Amidobenzol und -toluole (Anilin und Toluidine) (Siehe auch Kap. VIII

Für diese ist neuerdings ein willkommener Absatz geschaffen durch die Verwendung zur Spiritus-Denaturirung.

d. Buches). Aus dem Gemisch dieser Basen werden durch einen Oxydationsprozess — die "Fuchsinschmelze" — (mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol) Salze der Farbbase Rosanilin gewonnen.

Die Salze dieser und noch anderer (durch Substitution von Wasserstoff durch Alkoholradikale und andere komplizirte Prozesse) daraus darstellbaren Basen bilden eine lange Reihe von fast alle Farben und Farbennuancen umfassehden "Anilinfarben". So ist beispielsweise Fuchsin salzsaures Rosanilin, und sind Anilinviolett und Spritblau Salze des Triaethylund Triphenyl-Rosanilins, Wasserblau und Alkaliblau Sulfosäuren des Triphenylrosanilins; Verwandte des Rosanilins sind u.A.das Krystallviolett (Hexamethylpararosanilin Viktoriablau, ferner auch Malachitgrün (Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol), Brillantgrün, Lichtgrün u. s. w.

Die Entdeckung des Benzols geschah 1825 durch den Engländer Faraday, die Darstellung des Nitrobenzols 1834 durch den Deutschen Mitscherlich und die des Anilins, welches 1826 von Unverdorben bei der Destillation von Indigo zuerst beobachtet worden war, aus Nitrobenzol 1841 durch den Russen Zinin. Gefärbte Körper wurden zuerst 1834 von Runge (Friedlieb, Ferd., Berlin) beobachtet. Der erste Theerfarbstoff, der technisch gewonnen wurde, ist das Mauvein (1856 von Perkin), danach das Fuchsin (seit 1859). Die genaue Kenntniss des Anilins und seiner Verbindungen, sowie der Anilinfarben verdankt man theils direkt, theils indirekt den klassischen Arbeiten A. W. Hofmann's, A. Kekulé's, E. und O. Fischer's u. a.

Die Zahl der darstellbaren und den Gegenstand von Patentansprüchen bildenden Theerfarbstoffe beträgt mindestens 50,000; der technisch hergestellten und im Handel befindlichen etwa 300 oder mehr — und zwar Reinkörper, die natürlich viel grössere Zahl der Mischungsmarken lässt sich füglich kaum schätzen.

Sehr viele Theerfarbstoffe sind keine eigentlichen "Anilin"-

farben (im engeren Sinne des Wortes), wie das Eosin, richtiger die Eosine (allerdings ebenfalls Benzolderivate) mit denen auch das seit 1887 bekannte Rhodamin verwandt ist. Die Eosine enthalten keinen Stickstoff und werden aus Phtalsäure mit Resorcin gewonnen, welches letztere seinerseits aus Benzoldisulfonsäure durch Schmelzen mit Aetznatron entsteht, während erstere durch Oxydation von Naphtalin dargestellt wird.

Das Naphtalin, ehedem ein ziemlich werthloser Körper, ist seit geraumer Zeit das Ausgangsmaterial zur Darstellung von gelben, orangen, rothen, braunen, violetten, blauen und schwarzen Farben. Die eigentlichen Ausgangsmaterialien für dieselben sind die beiden Naphtole (Oxynaphtaline) und die beiden Naphtylamine (Amidonaphtaline). Von grösster Wichtigkeit sind namentlich die hieraus gewonnenen sog. Azofarben, welche z. Th. hervorragend licht- und waschecht sind, so die Naphtolorange, die Echtrothe, die Scharlach-, die Ponceaufarben, Bismarckbraun, Congo, Benzazurin, Brillantschwarz, Violettschwarz u. s. w.

Wichtige schwefelhaltige (jedoch verschieden constituirte) Farben sind u. A. das Methylenblau (1877 von Caro entdeckt und seit 1883 von A. Bernthsen bezüglich Constitution und Synthese genauer studirt) und das Naphtolgelb S (von Caro 1877 aus  $\alpha$ -Naphtol dargestellt). Ferner der neue Farbstoff Primulin, welcher durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung erhalten wird.

Vom Phenol unmittelbar abstammende Farbstoffe sind namentlich die Pikrinsäure (Trinitrophenol) und das allerdings jetzt wenig mehr angewandte Corallin.

Aus Anthracen werden der Farbstoff des Krapps-, das Alizarin und seine Begleiter die Purpurine (s. u.) — nach im Jahre 1868—1869 von Gräbe und Liebermann entdeckten Verfahren schon seit 1869 in grösstem Massstab (in Deutschland und England) fabrizirt. Die Alizarinproduktion repräsentirte schon im Jahre 1873 einen Werth von 10—12 Millionen Mark, jetzt vielleicht von etwa 40 Millionen (65 t Paste von 10%).

Das künstliche Alizarin wird dargestellt, indem zunächst Anthracen durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Anthrachinon verwandelt, dieses in Anthrachinonsulfosäure übergeführt und diese mit Aetznatron und Kaliumchlorat geschmolzen wird. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze wird das Alizarin mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure als gelber Niederschlag gefällt. Von anderen Anthracenfarben und Verwandten derselben sind noch zu nennen: Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Alizarinorange (Nitroalizarin), Anthracenbraun, Galloflavin, Gallocyanin und Naphtazarin (Alizarinschwarz).

Eine Alizarin farbe ist auch das dem Indigoblau sehr gleichende Alizarin blau, welches im Jahre 1877 von Prudhomme entdeckt und von H. Brunck (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 1878 zuerst technisch dargestellt worden ist.

Die Synthese des Indigo erfolgte 1880 durch Ad. Baeyer und die Einführung von auf der Faser Indigo lieferndem Material (Orthonitrophenylpropiolsäure) in die Praxis durch die Badische Anilin- und Sodafabrik. Die ihrerseits ebenfalls synthetisch (durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid oder Benzolchlorid mit essigsaurem Natron) dargestellte Zimmtsäure ist das Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigos, bezw. der o-Nitrophenylpropiolsäure, welche mit gewissen Reduktionsmitteln Indigo liefert und unter Anwendung solcher Reaktionen in der Druckerei verwendet wird.

Nicht alle vorstehend aufgeführten Farbstoffe fügen sich genau in die hier im Wesentlichen beibehaltene Eintheilung nach den Muttersubstanzen (Anilin, Phenol, Anthracen, Naphtalin). Eine andere in Spezialwerken 1) getroffene Eintheilung ist die nach (9-12) "Chromogenen Gruppen".

<sup>1)</sup> B. Nietzki: Theerfarbstoffe, in Ladenburgs Handwörterbuch d. Chemie (auch separat) erschienen. Ferner: P. Julius: die künstl. organischen Farbstoffe, Berlin: R. Gärtner's Verlag. Seit Kurzem erscheint auch ein periodisches Werk: "Die Farben-Industrie", Vierteljahresschrift v. E. Börnstein, bei Mayer u. Müller-Berlin.

Die Chromogene sind die Muttersubstanzen; sie liefern durch Eintritt der Chromophore (OH, Hydroxyl oder NH<sub>2</sub> Amid etc.), welche salzbildend wirken, d. i. die Verbindungen mit saurem bezw. basischem Charakter ausrüsten, die Farbstoffe.

Die Theerfarbstoffe unterscheiden sich z. Th. wesentlich hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Färberei, sie sind entweder "substantive", welche direkt, d. h. ohne Beize auf die Faser gehen, und zwar auf Wolle und Seide nicht auf Baumwolle, oder aber auch direkt auf Baumwolle. Zu den substantiven Farben gehören fast alle Anilin- und Naphtalinfarbstoffe. Durchweg nicht substantiv sind sämmtliche Anthracen farbstoffe, welche unter Anwendung von "Beizen" meist Eisen-, Thonerde-, Chrom- und Zinnsalzen, Türkisch-Roth-Oel etc.) auf der Faser fixirt werden müssen, dafür aber ungemein echt halten.

Ausser als gelber Farbstoff findet die Pikrinsäure wegen der stark explosiven Eigenschaften ihrer (Alkali) Salze in namhafter Menge Verwendung zur Herstellung von Pulverarten ("rauchlosem Pulver"). —

Das Phenol selbst findet in rohem Zustand — als sog. Carbolsäure — ausgedehnte Anwendung als Konservirungsund Desinfektionsmittel, in reiner Form als Antisepticum. Aus Phenol wird ferner (früher nach Kolbe's jetzt nach Schmitt's Methode aus Phenolnatrium und Kohlensäure) die Salicylsäure dargestellt, von welcher sich wieder ableiten:

Das Salol (Salicylsäure-Phenyläther) und Homologe.

In den modernen Arzneischatz ist ausserdem noch eine grössere Anzahl von Präparaten aufgenommen, welche aus Theerbestandtheilen und Produkten (z. Th. indirekt) hergestellt werden; so namentlich:

Antipyrin, aus Acetessigsäureester mit  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin — letzeres aus Anilin.

Phenacetin (= Essigsäurederivat des p-Amidophenoläthyläthers).

Antifebrin (= Acetanilid).

Thallin (ein Chinolinderivat).

Resorcin (Dioxybenzol).

Homoatropin, ein halbsynthetisch aus Mandelsäure (diese aus Benzylcyanid und somit aus Toluol) und Tropin hergestelltes "mydriatisches" (d. i. pupillenerweiterndes) Mittel.

Von dem Umfang allein der Deutschen Theerfarben-Industrie geben nachstehende statistische Daten ein Bild:

	Einf	uhr:	Ausfuhr:		
	1888 1887		1888	1887	
	K.	K.	K.	K.	
Alizarin	27,800	54,800	6,732,100	5,985,000	
Anilin und Zwischen- produkte der Theer-					
farbenfabrikation Anilin- und andere	394,900	326,300	2,523,600	2,137,100	
Theerfarben	647,900	599,700	6,905,500	6,544,400	
Die bedeutendsten folgenden:	Theerfar	benfab <b>r</b> ik	en Europa'	s sind die	

### Deutschland:

Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation (Berlin).

Badische Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen).

Farbenfabriken vorm. Friedr, Bayer (Elberfeld).

L. Casella & Cie. (Frankfurt a/M.).

Dahl & Cie. (Barmen).

Kalle & Cie. (Biebrich).

Küchler & Buff (Crefeld).

Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (Höchst).

A. Leonhard (Mühlheim i/H.).

Th. Peters (Chemnitz).

Tillmanns, E. ter Meer (Nerdingen).

Arzberger, Schöpf & Cie. - nur Alizarin (Eisenach u. Schönebeck).

Dr. Leverkus & Söhne, Alizarin (Leverkusen b. Köln).

C. Neuhaus, Alizarin (Elberfeld).

### Schweiz.

Rud. Geigy Gerber-Ullmann Gesellsch. f. chem. Industrie vorm. Bindschedler & Busch (Basel).

Durand & Huguenin

Ferd. Petersen

Monnet & Cie. (La Plaine b. Genf).

# England.

Atlas Works, vorm. Broöks, Simpson Spiller (London). Roberts, Dale & Cie. (Manchester).

Read Holliday & Sons (Huddersfield).

Levinstein & Sons (Manchester).

### Frankreich.

Société Anonyme pour la fabrikation des matières colorantes, vorm. A. Poirrier (St. Denis b. Paris).

Durand & Huguenin } (Lyon). Monnet & Cie.

Filialen von M. L. u. Brüning, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, L. Casella und F. Bayer in Creille b. Paris resp. Neufville s/Saône, Flors b. Roubaix und Lyon.

# Pech.

Je nachdem der Theer mehr oder weniger abdestillirt wird, hinterbleibt hartes, mittelhartes bis weiches Pech letzteres, wenn die Destillation vor dem Abtreiben des Anthracens unterbrochen wird. Da dies aber heutzutage nicht mehr zu geschehen pflegt, so kommt solches weiches Pech gar nicht mehr in den Handel, und das was so genannt wird ist sog, "wiederbelebtes", d. i. durch Mischen von stark abdestillirtem (hartem) Pech mit Kreosotöl erhaltenes.

Theerpech (Brai) findet seine Hauptverwendung zur Fabrikation von Kohlenziegeln, "Briquettes". Zur Bindung der Feinkohle werden 5-9% Pech gebraucht, je nach Klebkraft desselben und dem angewandten Druck. Das Gemenge von Kohle

und Pechpulver wird jetzt immer weniger durch direkte Feuerung wie durch überhitzten Dampf erweicht und in die Pressmaschinen eingeführt.

Zur Prüfung der Bindekraft des Peches sind verschiedene Methoden 1) in Vorschlag gebracht worden, welche auf die Bestimmung des Erweichungspunktes hinauslaufen, doch kann von keiner dieser Methoden gesagt werden, dass sie mehrseitige Anwendung finden und als wirklich Besseres an die Stelle der simplen Kauprobe<sup>2</sup>) getreten wäre. Dazu kommt noch dass für die Anwendung der einen oder andern Pechsorte die jeweils herrschende Temperatur entscheidend ist. Leicht erweichendes Pech ist bei warmer Jahreszeit schlecht oder gar nicht versendbar und pulverisirbar und wird daher "Winterpech" genannt, wogegen man im Sommer vorzieht härteres, minder bindekräftigeres "Sommerpech" bei grösserem Zusatz zu verwenden, und endlich kann auch der Preis bei der Wahl bestimmend sein.

Ausser genügender Festigkeit verlangt man neben hinreichend niedrigem Aschengehalt von Briquettes:

<sup>1)</sup> Vergl. auch: Ueber die Werthbestimmung von Theerpech als Bindemittel für Briquettes von Dr. F. Muck. Zeitschr. f. d. B. H. u. Sal.-Wesen i. Pr. 51. Bd. XXXVII. (Sonderabdruck durch den Verf. gratis erhältlich.)

<sup>2)</sup> Zur Beurtheilung der Klebkraft wird der mit einigermassen gutem Gebiss behaftete Praktiker mit der "Kauprobe" meist auskommen. Es ist in der That nicht schwer, bald hinreichende Sicherheit in der Beurtheilung danach zu gewinnen und diese in bester Uebereinstimmung mit derjenigen sehr geübter Kauprober zu finden.

Die Kauprobe — etwas subjektiv, wie sie doch immer ist — kann allerdings zuweilen nicht völlig entscheidend sein. In dem Falle z. B., dass zwischen zwei Pechen zu wählen wäre, deren eines, zwischen die Zähne gebracht, sich im ersten Augenblick als etwas spröde erweisen kann, um gleich darauf denselben Weichheitsgrad zu erlangen wie das andere, damit zu vergleichende Pech, welches eine vorübergehende Sprödigkeit nicht zeigt. In solchem Falle, und namentlich da, wo die Vornahme einer Betriebsprobe etwa nicht angängig sein sollte, wird es immer angezeigt sein, auch den Erweichungspunkt zu bestimmen und danach dann die Wahl zu treffen.

Die landläufige (auch von Lunge vertretene) Ansicht, dass die weicheren Peche glänzender und schwärzer sind als harte, dürfte sich in der Regel als richtig erweisen, doch sind Täuchungen dabei nicht völlig ausgeschlossen.

- Dass sie nicht zu sehr russen. (Es mag in den meisten Fällen zutreffend sein, dass dies bei Anwendung von Hartpech weniger der Fall ist wie bei der von Weichpech.)
- 2. Dass sie im Feuer nicht zerfallen.

Ueber den Grund des Zerfallens im Feuer herrschen zum Theil irrthümliche Ansichten. Da, wo sich ein Zerfallen zeigt, begegnet man fast überall der Erklärung: "das Pech brenne heraus" oder "fliesse heraus". Weder das Eine noch das Andere ist zutreffend. Von einem Herausbrennen kann nicht die Rede sein, denn das Pech kann doch nur da brennen, wo es mit dem Feuer, und namentlich der nöthigen Brennluft, in unmittelbare Berührung gelangt. Wo dies nicht der Fall ist, müsste es freilich erst herausfliessen, um zum Brennen zu gelangen. Mit diesem Herausfliessen aber würde es doch seine Schwierigkeit haben angesichts der selbst bei einem Maximal-Zusatz von 8 bis 8³/4 pCt. noch gering zu nennenden Menge.

Es muss somit nach einer anderen Erklärung für das Zerfallen der Briquettes im Feuer gesucht werden. Die Erklärung aber liegt gar so fern nicht. Während die Menge der Vercokungs-Rückstände von Pech gar keine Bedeutung für die Briquettirung hat, ist von um so grösserer Bedeutung die Gestalt derselben, da dieselbe ein getreues Bild giebt von dem mechanischen Vorgang, der beim Erhitzen des Peches bezw. der damit hergestellten Briquettes stattfindet. Dieser mechanische Vorgang ist genau derselbe wie bei (schmelzender) Steinkohle oder sonst irgend einem schmelzenden, dabei Zersetzung erleidenden und dann einen festen Rückstand hinterlassenden Körper.

Der betreffende Körper — sei es Kohle, sei es Pech — wird dabei entweder dünnflüssig, und die sich entwickelnden Gase und Dämpfe entweichen leicht, ohne die dünnflüssige Masse aufblähen zu können (wie sinternde Gaskohle); oder aber die schmelzende Masse befindet sich in zähflüssigem Zustande, wird von den entweichenden flüchtigen Bestandtheilen

aufgetrieben, unter Hinterlassung eines stark porösen Rückstandes (wie Backkohle).

Ganz die entsprechende Erscheinung lässt sich nun auch bei manchen Theerpechen beobachten, und das Zerbröckeln gewisser Briquettes im Feuer ist nichts Anderes als ein Zerbersten durch Aufblähen eines beim Schmelzen zähflüssig werdenden Peches. Das Zerbröckeln beruht also auf Volumvergrösserung eines in den Poren enthaltenen oder darin entstehenden Stoffes. Es ist dies ein Vorgang, der sich vergleichen lässt mit dem unter den Begriff "Verwitterung" fallenden, veranlasst durch Gefrieren eingeschlossenen Wassers oder Bildung efflorescirender Salze.

Hartpeche (oder doch diesen sich nähernde Peche) liefern beinahe immer einen geblähten Vercokungsrückstand, und von Weichpechen nur solche, die sog. "Hochofenpech" sind, stammend von den Ausscheidungen aus Gichtgas-Leitungen mit Rohkohle hüttender Oefen. Peche dieser Abstammung müssen begreiflicherweise ganz anderer Natur sein als aus Gas- und Cokesofen-Theer dargestellte und erfreuen sich keiner Beliebtheit bei den Deutschen Briquettefabriken. Die Produktion von Briquettes in Deutschland, wo sie allerdings gegen Frankreich, Belgien und England (mit etwa 3 Millionen Tonnen p. a.) noch immer sehr zurücksteht, hat sich in den letzten 3, 4 Jahren erheblich gesteigert, und zwar von etwa 200,000 Tonnen auf mehr als das Doppelte. Die Zahl der Briquettefabriken ist seitdem in Westfalen allein von vier auf zwölf mit einer Produktion von 350,000 Tonnen gestiegen.

Die Gesammtproduktion in Europa schätzte Preissig¹) 1887 schon auf 3,5 Millionen. Amerika produzirte vor einigen Jahren bereits 132,000 Tonnen, und in China, Indien und Neuschottland sind gleichfalls Fabriken entstanden. Der Vorschlag G. Krämer's, einen Ueberschuss an Pech derart zu verwerthen,

<sup>1)</sup> E. Preissig: Die Presskohlen-Industrie. Freiberg in Sachsen 1887.

dass man es mit Feinkohle gemischt vercokt, ist mit bestem Erfolg zur Ausführung gelangt, z. B. in Oberschlesien.

Eine weitere vortheilhafte Verwendung des Peches ist die zur Herstellung von Firnissen, besonders Eisenlack, erhalten durch Zusammenschmelzen von Pech mit verschiedenen Theerölen.

Theerpech wird ferner zur Strassenpflasterung, sowohl als vorzüglicher Kitt für Pflastersteine wie auch als theilweiser Ersatz des natürlichen Asphalts in Mischung mit diesem für Trottoirs gebraucht, endlich auch als sog. "präparirter Theer" zu vielen anderen Zwecken, zu denen ehedem natürlicher Asphalt verwandt wurde, zur Herstellung von Asphaltpapier, Dachpappe u. s. w.

Endlich unterwirft man wohl auch das Theerpech einer weiteren fraktionirten Destillation um daraus beispielsweise zu erhalten:

Der Rest ist Wasserdampf und leichtes Oel. Mangels hinreichender Verwendung wird Pech auch zu Russ verbrannt.

# D. Ammoniakwasser.

Der Gehalt der trockenen Kohle schwankt zwischen 1 und 2 Prozent und soll mit steigendem Gehalt an Sauerstoff abnehmen. Neunzig Prozent der auf der ganzen Erde verbrauchten Kohle (veranschlagt zu 360 Millionen Tonnen p. a.) werden verbrannt und deren Stickstoff bleibt unverwerthet, und von dem Stickstoff der übrigen 10 %, welche destillirt werden, wird wieder



<sup>1)</sup> Nur bei sehr hoher Temperatur erzeugter Pechcoke ist hart, dicht und schwer entzündlich, dann aber sehr werthvoll, zumal wegen seines ausserordentlich geringen Gehaltes an Asche und Schwefel.

nur ein Bruchtheil als Ammoniak gewonnen, nämlich vom Gesammtstickstoff etwa 10-14%, während 1,5-2 als Ferrocya nur in der Reinigungsmasse, 1-1,3 im Theer und 31-36 im Coke verbleiben. Etwa 50% finden sich im Gas vor. Die Zahlen differiren je nach der Qualität der Kohlen.

Die Versuche, die Ammoniakausbeute (bei der Leuchtgasfabrikation) durch Kalkzusatz zu erhöhen, haben zwar ein günstiges Resultat ergeben, aber zu Ungunsten der Qualität und Quantität des Theers.

Die Anwendung von Wasserstoff und Wasserdampf (bei der Kohlendestillation, d. i. Cokerei "mit Nebengewinnung") dürfte über das Versuchsstadium nicht weit hinausgekommen sein, und ein Gleiches lässt sich wohl auch von den in Gasgeneratoren mit Wasserdampf gemachten Versuchen sagen.

Von erheblicherer Bedeutung ist die Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen, wie sie von John und James Addie unter Anwendung von Schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure als Absorptionsmittel bewirkt wird.

Auch Rauchgase sind in den Bereich solcher Versuche gezogen worden.

Von den Hochofen-Gichtgasen abgesehen sind es doch nur Leuchtgas und Cokesofengas, bei deren Reinigung die sich äusserst ähnlichen "Gaswasser" erhalten werden, welche die wichtigsten Quellen der Ammoniakgewinnung sind.

Bei der Erzeugung beider treten die Destillationsgase durch Steigrohre aus den einzelnen Retorten bezw. Oefen (— aus diesen durch Oeffnungen oben im Gewölbe —) in ein gemeinsames längs des ganzen Systems horizontal gelegtes Rohr ("Vorlage"), worin sich schon eine beträchtliche Menge Theer und Ammoniakwasser verdichtet. Von da tritt das Gas in die "Gaskühler" ("Kondensatoren"), ein System freistehender, durch Luft gekühlter, Röhren, wo abermals Theer und etwa ³/4 des Ammoniakwassers sich absetzen. Die nun schon auf pp. 200 abgekühlten Gase gelangen von da in die "Gaswascher" ("Scrubber"), d. i. ebenfalls stehende zu mehreren mit ein-

ander verbundene eiserne Cylinder mit zahlreichen übereinander liegenden gelochten Blechen, durch welche ein Wassertropfregen dem aufsteigenden Gasstrome entgegenrieselt. Das unten sich ansammelnde Wasser wird zur weiteren Anreicherung mehrmals nach oben gepumpt und den Gasen entgegengeführt; man bringt so den Ammoniakgehalt bis auf 1,8%.

Die suspendirten theerigen Substanzen entfernt man nach Möglichkeit durch Klärung.

Die Ammoniakwasser enthalten folgende Bestandtheile:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige:

Kohlensaures Ammoniak (einfach, anderthalbfach, doppelt). Schwefelammonium,

Ammonium sulfhydrat,

Cyanammonium,

Freies Ammoniak (wenig),

Essigsaures Ammoniak (nicht sicher nachgewiesen),

2. Nichtflüchtig bei gewöhnlicher Temperatur ("fix"):

Schwefelsaures Ammoniak,

Schwefligsaures

Thioschwefelsaures " (unterschwefligs.),

Thiokohlensaures

Chlorammonium

Schwefelcyanammonium (Rhodanam.),

Ferrocyanammonium,

Salze organischer Basen (besonders Pyridinbasen),

Phenole,

Andere theerige und brenzliche (empyreumatische) Stoffe.

Die Vertheilung der angeführten Verbindungen ist je nach den Betriebsstellen (Hydraulik, Luftkühler, Wascher) eine sehr verschiedene und das Verhältniss zwischen flüchtigem und "fixem" Ammoniak ebenfalls je nach der Art des Betriebes ein wechselnder, ingleichen nach der Natur der Kohle.

So schwankt der Gesammtammoniakgehalt zwischen 3,5 (Saarkohle) und 18 (Ruhrkohle), der an Ammoniaksalzen (im Ganzen) zwischen 1,5 und 38 bei denselben Kohlen. — Das

sehr irrationelle (und unreine Produkte liefernde) Verfahren der direkten Sättigung des Gaswassers mit Säuren und darauf folgendem Abdampfen wird so gut wie gar nicht mehr angewandt. Vielmehr ist jetzt das Verfahren der Destillation unter Kalkzusatz und "Dephlegmation" (wie bei der Weingeistrektifikation) das allgemein gebräuchliche.

Bei allen nach diesem Prinzip konstruirten Apparaten wird die Wärme des beim Austreiben des Ammoniaks erzeugten Dampfes zum Vorwärmen frischen Gaswassers u. s. w. ver-Bezüglich der Details der besonders bewährten Apparate sei auf die ungemein instruktiven Beschreibungen und Abhandlungen in dem ausgezeichneten Werke Lunge's verwiesen. Dieselben beziehen sich vornehmlich auf die in ungefährer Reihenfolge ihrer Entstehung aufgeführten Apparate von Coffey, Mallet, Solvay, Grüneberg, Grünberg-Blum und Feldmann. Die drei letztgenannten Apparate und von diesen wiederum der Feldmann'sche - (ein Kolonnenapparat in Verbindung gebracht mit darunter befindlichem Apparat zur Zersetzung des "fixen" Ammoniaks durch Kalk) gewinnen in Deutschland mehr und mehr Verbreitung. Angestrebt und erreicht wird in allen Fällen eine sehr vollkommene Austreibung des fixen Ammoniaks mit einem Minimum von Dampf und Ausschluss belästigender Ausscheidungen von Kalk und Kalksalzen. Das in den Kolonnen fast vollständig (bis auf 3-5 Th. pro Hunderttausend) von Ammoniak befreite Wasser fliesst im unteren Theil derselben kontinuirlich ab.

Bei weitem die grösste Menge des möglichst von Wasserdampf befreiten Ammoniak wird auf Sulfat verarbeitet, in welchem auch die durchschnittlich 1% betragende (und bei den Kohlen verschiedener Reviere zwischen 0,7 und 1,37 schwankende) Ausbeute ausgedrückt zu werden pflegt. Die Absorption durch verdunnte Schwefelsäure (1,4—1,5) pflegt in geschlossenen bleigefütterten Gefässen zu geschehen. Die Einführung des Gases geschieht durch unten mit Schlitzen versehene Bleirohre,

16

die Ableitung der ausgetriebenen Gase 1) und des neugebildeten Wasserdampfes durch ein Abzugsrohr, welches entweder direkt in einen hohen Kamin mündet, oder in geeignete Kondensationsapparate (- zur Verdichtung des Wasserdampfes -) aus denen die nun trockenen Gase in irgend eine vorhandene oder eigens zu ihrer Verbrennung bestimmte Feuerung treten. Das sich ausscheidende Sulfat wird in der nachher beschriebenen Weise - in Zeiträumen von 8-10 Stunden - ausgeschöpft: Unter Anwendung konzentrirterer Säure bedient man sich (in neuerer Zeit allerdings weit weniger) als "Saturatoren" nicht ganz geschlossener bleigefütterter Kästen, die durch eine etwa zur Hälfte in die Säure eintauchende Scheidewand in zwei ungleiche Theile getheilt sind. Der Deckel der grösseren geschlossenen Hälfte trägt das Einströmungsrohr für das Ammoniakgas (s. o.), das Abzugsrohr für die austretenden (abzusaugenden und wie beschrieben zu beseitigenden) Gase, und drittens die Einflussvorrichtung für die Säure, welche in dem Maasse zufliesst als die im Kasten befindliche sich sättigt. Das währenddessen auskrystallisirende nach dem offenen Theil auf dem schrägen Boden rutschende Salz wird kontinuirlich ausgekrückt ("gesoggt"), in Abtropfkästen gebracht, und auch wohl in Centrifugen ausgeschleudert.

Bei ziemlich sauer gehaltenen Laugen und raschem Ausschöpfen wird besonders weisses (— andernfalls graues bis braunes —) Salz, welches bis auf 23—24,5 % Ammoniakgehalt ) gebracht werden kann. Die Produktion von Sulfat betrug 1886 in England (einschliesslich des von Hochöfen und aus bituminösen Schiefern gewonnenen) 106,600 Tonnen, wovon nur 2,700 auf Cokereien entfallen. Von anderen Ländern produzirten Frankreich 12,500, Holland und Belgien 3000. Deutschlands Produktion dürfte heute bereits 25,000 Tonnen erreicht haben, wovon 14,000 auf Gasfabriken und 11,500 auf Cokereien entfallen.

<sup>1)</sup> Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe — auch mitunter Cyanwasserstoff.

<sup>2)</sup> Chemisch reines enthält 25,75%.

Mit Einrechnung der z. Z. im Bau begriffenen Cokesöfen mit Nebengewinnung wird sich die Produktion ebendieser im Jahre 1891 auf mindestens 18,000 erhöht haben. Unter Berücksichtigung der mit Sicherheit vorauszusehenden Produktionssteigerung seitens der Gasfabriken wird die Gesammtproduktion von Sulfat in Deutschland im Jahre 1891 annähernd 35,000 Tonnen betragen. Die vorstehende Schätzung stützt sich auf Privatmittheilungen von zuverlässigster Seite.

Der allergrösste Theil des schwefelsauren Ammoniaks wird zu Düngezwecken verbraucht — namentlich für Zuckerrüben, wofür es sich besser eignet als der sonst mit dem Sulfat lebhaft konkurrirende billigere Natronsalpeter. Der Rest des Verbrauchs vertheilt sich auf die Fabrikation von Ammoniak-Soda, Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak (für Eismaschinen) und Ammoniaksalzen.

Die direkte Darstellung von Salmiak unmittelbar aus dem Gaswasser ist ungleich unbedeutender als die von Sulfat. Erheblich bedeutender dagegen ist die von wässerigem Ammoniak (Salmiakgeist) und gasförmigem Ammoniak in direkter Verbindung mit der Ammoniaksodafabrikation.

An dieser Stelle soll nur von ersterem kurz die Rede sein. Das aus den Destillationsapparaten, wie sie oben erwähnt und zum Theil beschrieben sind, entweichende Gas wird zunächst in gekühlten Bleischlangen möglichst entwässert und darauf in "Kalkreinigern" von Schwefelwasserstoff und Theer gänzlich befreit. Das so gereinigte Gas passirt ein System von Absorptionsgefässen aus verbleitem Eisen, in denen ein schon sehr reiner Salmiakgeist mit einem Gehalt von 23,6 bis 27 % (spec. Gew. 0,914—0,915) erhalten wird.

Sehr vervollkommnete Apparate für Darstellung von Ammoniakflüssigkeit sind konstruirt worden von Elvers und Müller-Pack, Grüneberg & Blum, Feldmann und Mallet.

Die Verwendungen des Salmiakgeist sind überaus zahlreich; zur Eiserzeugung, in der Wollwäscherei, Färberei, Zeug-

 $\mathsf{Digitized}\,\mathsf{by}\,Google$ 

druckerei, Farbenfabrikation und zur Darstellung chemischer Präparate.

Z. Th. ähnlichen Zwecken dient auch der Salmiak, dessen Anwendung bei der Metallverarbeitnng als bekannt vorausgesetzt wird.

# E. Gas. (Leuchtgas.)

Ein näheres Eingehen auf die Gewinnung dieses wichtigen Haupteduktes kann aus Gründen, wie sie Eingangs dieses Abschnittes angedeutet sind, nicht im Plane dieses Buches liegen. Anderseits haben im Haupttheile desselben die Beziehungen zwischen Gas und Kohle in quali und quanto bereits Berücksichtigung gefunden.

Das lediglich Heizzwecken dienende Steinkohlengas (wie es das bei der Cokerei erzeugte immer ist), wird sich von dem für die Beleuchtung bestimmten vor Allem durch den minderen Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen unterscheiden, weil eben keine an (disp.) Wasserstoff reichen Kohlen zur Verwendung kommen und auf rasche Entfernung der Gase aus dem Destillationsraum (Ofen) nicht Bedacht genommen wird wenigstens nicht bei Cokereien ohne Nebengewinnung von Theer und Ammoniak. Die Cokesofengase sind in letzterem Falle "Rohgas" im weitesten Sinne, da sie sämmtliche flüchtigen Destillationsprodukte (der Gruppen II-V auf der Tabelle V) enthalten. Bei der Leuchtgasfabrikation passirt das Gas nach dem Austritt aus den Kondensations- und Waschvorrichtungen¹) für Theer und Ammoniakwasser noch Reinigungsapparate ("Trockenreiniger") zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Den Schwefelwasserstoff entfernt man manchenorts vor Eintritt in die Trockenreiniger zum grössern Theil durch Am-



<sup>1)</sup> Die Kondensations- und Waschvorrichtungen sind dem Prinzip und auch meist der Ausführung nach mit den bei der Cokerei "mit Nebengewinnung" beschriebenen übereinstimmend, da diese jenen mehr oder weniger nachgebildet sind.

moniak, meist aber direkt in den mit Eisenoxyd — d. h. Rasenerz oder "Laming'scher Masse" beschickten Reinigern. Die Laming'sche Masse ist ein zur Vergrösserung der Oberfläche und Durchlässigkeit zweckmässig mit Sägespähnen oder dergleichen vermischtes Gemenge von Eisenvitriol und Aetzkalk, welches nach Oxydation an der Luft in Eisenoxydhydrat und Gips übergegangen ist.

Die Laming'sche Masse oder Rasenerzbeschickung nimmt bis zu 40 % Schwefel auf und ist dann (auch wegen ihrer nunmehr klebrig gewordenen Beschaffenheit) unwirksam geworden. Aus der so "erschöpften" Masse werden darin erhaltene Ammoniaksalze und Cyanverbindungen (letztere als Ferrocyancalcium, wenn Laming'sche Mischung angewandt) ausgezogen und durch Rösten des schwefelhaltigen Auslaugungsrückstandes schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation gewonnen. Das restirende Eisenoxyd findet wiederum zur Entschwefelung des Gases Verwendung. Eine Regeneration der unbrauchbar gewordenen Masse findet auch durch Lagern an der Luft statt, indem das Eisensulfid (Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) unter Abscheidung sämmtlichen Schwefels in Hydroxyd übergeht:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2H_6O_6 + 3S.$$

Der so ausgeschiedene Schwefel kann durch Ausschmelzen unter Wasser bei Hochdruck oder durch Extraktion gewonnen werden.

Eine raschere (nur 5-8 Stunden dauernde) Regeneration wird (nach Grahn) im Kasten selbst erreicht durch Durchsaugen eines Gemisches von atmosphärischer Luft und Dampf mittelst Körting'schen Dampfstrahl-Exhaustors. Nach öfterer Regeneration tritt Hartwerden und dadurch bedingte Verstopfung ein, was ein Entleeren und Lockern des Materials nothwendig macht.

Eine vollständige Entfernung des (zum grösseren Theil in den Theerkondensatoren verbleibenden) Schwefelkohlenstoffs ist noch nicht in befriedigendem Maasse erreicht worden. Zur Entfernung der Kohlensäure dient zu Pulver gelöschter Kalk, welcher (häufig mit Sägespähnen, gebrauchter Gerberlohe oder dergleichen gemischt) in dünnen Schichten zur Anwendung kommt. Man begnügt sich manchenorts mit der alleinigen Anwendung von Kalk-Trockenreinigern. Der Gehalt solchen "Gaskalkes" an Calciumsulfhydrat ist dann ein sehr beträchtlicher und bedingt dessen Anwendbarkeit zum Enthaaren der Häute u. a. Zwecken.

Aus nachstehender Tabelle sind die Veränderungen 1) ersichtlich, welche 1000 Raumtheile Rohgas während des Reinigungsprozesses erfahren.

	a.	b.	c.	d.	e.
Wasserstoff	380	380	380	380	380
Sumpfgas	390	388	384	403	394
Kohlenoxyd	72	71	71	39	30
Schwere Kohlenwasserstoffe	42	46	45	46	43
Stickstoff	48	50	69	79	100
Sauerstoff	3	$\tilde{\mathbf{o}}$	2	$\mathbf{\tilde{o}}$	6
Kohlensäure,	40	39	34	33	4
Schwefelwasserstoff	15	15	5	3	
Ammoniak	10	<b>5</b>		_	_
	1000	999	990	$\overline{9}88$	966

- a) Gas nach Austritt aus dem Röhrenkondensator.
- b) " .. " " Cokes
- c) " " " der Waschmaschine.
- d) " " " dem mit Laming'scher Masse beschickten Reiniger.
- e) " " " Kalkreiniger.

Der durch Absorption bewirkten Volumenabnahme steht eine Zunahme an Stickstoff und Sauerstoff gegenüber, welche von Eintritt atm. Luft herrührt.

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen von Firle für einen konkreten Fall. Auffällig muss die bedeutende Abnahme des Kohlenoxyds erscheinen.

Die Zusammensetzung verschiedener gereinigter Steinkohlengase zeigen folgende Analysen:

8	8						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI. 1)	VII.
Wasserstoff	46,12	39,80	51,29	50,08	46,00	27,70	55,00
Sumpfgas	34,02	43,12	$36,\!45$	35,92	39,50	50,08	36,00
Kohlenoxyd	8,88	4,66	$4,\!45$	5,02	7,50	6,80	5,40
Aethylen	2,55)	4,75	4,91	5,33	3,80	13,00	1,19
Propylen	1,21∫	4,75	4,91	9,55	5,00	13,00	1,19
Benzol	1,33				_		1,54
Stickstoff	2,15	4,65	1,41	1,89	0,50	0,40	
Sauerstoff		_	0,41	0,54			
Kohlensäure	_	3,02	1,08	1,22	0,70	0,10	0,87
Wasserdampf					2,00	2,00	_
I. Gas	von He	idelber	g analy	sirt voi	ı R. Bı	ınsen	(1877).
II. "	"Bo	nn	,,	,,	H. La	ndolt	
III. u. IV. "	" Ch	emnitz	,,	"	Wun	der.	
V. "	"Lo	ndon (1	1867).				
VI. Canı	nelgas v	von Lo	ndon (1	1867).			
VII. Gas	von K	öln (18	88) ana	lysirt v	on Kn	ublau	ch.
Zum Schlu	isse noo	h mög	en folg	rende.	die Gas	sausbeu	te be-

Zum Schlusse noch mögen folgende, die Gasausbeute betreffenden Angaben hier Platz finden.

1000 Kilogramm liefern	Leuchtgas Cubikm
Oberschlesische Kohlen	282 - 290
Heinitz-Kohlen (Saarbrücken)	266 - 272
Westfälische Gaskohlen	278283
Zwickauer Kohlen	247 - 252
Kronacher und Stockheimer Kohlen	227
Deister-Kohlen	198

<sup>1)</sup> Dem hohen Gehalt der Cannelkohle an disponiblem Wasserstoff entspricht die grosse Menge höherer Kohlenwasserstoffe; vergl. auch die hohen Gasausbeuten der letzten drei Kohlen auf der Tabelle pag. 248.

_	Leuchtgas Cubikm.	
	Pelton main	283 - 312
Newcastle	Pelton main	306
	Newcastle	241 - 330
	(Wigan	241 - 330
Cannel	Wigan	<b>269 - 409</b>
	Boghead	

Mit zunehmenden flüchtigen Bestandtheilen bezw. höherem Gehalt der Kohlen an "disponiblem" Wasserstoff nimmt die Qualität (Leuchtkraft) des Gases aber nicht proportional die Ausbeute an Gas zu, wohl aber wächst damit die Quantität von kondensirbaren flüchtigen Bestandtheilen, insbesondere des Theer's.

### III.

## Sonstige Industriegase ausser Leuchtgas.

Noch drei andere Gase werden zu Heiz- und Leuchtzwecken in grösstem Maassstab erzeugt. Zwei derselben werden nicht durch Destillation (von Mineralkohle, Torf oder Holz), sondern durch unvollkommene Verbrennung von Coke oder Anthracit erhalten.

Diese "Verbrennungsgase" sind das Generatorgas (im engeren Sinne) und das Wassergas. Das dritte, nur zu Heizzwecken dienende Gas, ist gemischtes Destillationsund Verbrennungsgas, und wird nach den vorigen beiden besprochen.

### Generatorgas aus Coke und Anthracit. (G. g. im engeren Sinne.)

Das Generatorgas aus Coke oder Anthracit wird durch unvollkommene Verbrennung dieser in Schachtöfen mittelst Luft erzeugt. Der Kohlenstoff wird hierbei nicht zu Kohlensäure, sondern nur zu Kohlenoxyd verbrannt, oder richtiger: die anfangs entstandene Kohlensäure wird durch glühenden Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reduzirt, wobei die gleiche Menge Kohlenstoff, die in der Kohlensäure schon enthalten ist, durch die Hälfte des Kohlensäure-Sauerstoffs zu Kohlenoxyd verbrannt wird nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2CO$$
.

Ausser Kohlenoxyd aber enthält das aus dem Schachtofen ("Generator") austretende Gas auch sämmtlichen Stickstoff, welcher dem zur Verbrennung verbrauchten Luftsauerstoff beigemengt war.

Wenn der angewandte Brennstoff reiner Kohlenstoff wäre, und dieser nur zu Kohlenoxyd verbrannt würde, so bestünde das erzeugte Gas beinahe genau aus 1 Raumtheil Kohlenoxyd und 2 Raumtheilen Stickstoff.

Das Gas wird vorzugsweise in Gasanstalten erzeugt und dort zur Heizung der Retorten verwendet und nebenbei bei der Wassergaserzeugung erhalten.

#### Wassergas.

Das sog. Wassergas wird erzeugt durch Zersetzung von Wasserdampf durch glühenden Kohlenstoff — also Verbrennen von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd durch den an Wasserstoff gebundenen Sauerstoff (— statt des mit Stickstoff gemischten Luftsauerstoffs bei der Generatorgaserzeugung —). Während bei dieser ein Gemisch von brennbarem (CO) und nicht brennbarem Gas (N) erzeugt wird, liefert der Wassergas-Prozess ein dem Generatorgas an Heizkraft weit überlegenes Gemisch von (theoretisch) gleichen Raumtheilen zweier brennbarer Gase.

Der einfachste Ausdruck für den Vorgang ist die Gleichung:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Die praktische Ausführung ist die, dass zunächst eine in einem (durch verschliessbaren Fülltrichter zu beschickenden) Schacht-

ofen befindliche Cokes-1) oder Anthracitkohlensäule in Brand gesetzt und durch Einblasen von Luft (- seitlich von unten -) zu lebhaftem Glühen gebracht wird.

Bei diesem "Warmblasen" wird gewöhnliches Generatorgas erzeugt, welches zur Dampferzeugung oder sonst irgendwelchen Zwecken Verwendung findet. Sobald die Brennstoffsäule in heftigem Glühen sich befindet, wird der Wind abgesperrt und Dampf eingeblasen, welcher die Brennstoffsäule von oben nach unten durchstreicht. Man fährt 3-6 weitere Minuten mit Dampfeinblasen behufs Erzeugung von Wassergas fort, welches nach Passiren von Cokesscrubbern dem Gasometer zugeführt wird.

Das so erhaltene Wassergas enthält durchschnittlich

5% N, 4% CO<sub>2</sub>, 41% CO und 50% H.

Zur Erzeugung von 1 cbm Wassergas ist erforderlich (brutto) 1 Liter Wasser und 1,5 kg Coke (mit 14,75% Asche und 5% Wasser). Eingerechnet ist dabei das geringe zum Warmhalten des Apparates (bei dessen Stillesetzung) erforderliche Cokesquantum.

Nach Verlauf von 3-6 Minuten wird die Dampfzuleitung abgestellt und durch zehnminutenlanges Lufteinblasen wieder "heissgeblasen".

Im Gegensatz zu diesem "Heissblasen" nennt man das Dampfeinblasen (Wassergasmachen) "Kaltblasen", weil hierbei die Brennstoffsäule unter fortwährend zunehmender Kohlensäurebildung sich abkühlt. Bei 500° wird gar kein Kohlenoxyd mehr, sondern nur Kohlensäure und Wasserstoff gebildet nach der Gleichung:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H.$$

Die bei dem beschriebenen Prozess abwechselnd erhaltenen

<sup>1)</sup> In Deutschland kommt meist geringwerthiger Kleincoke zur Verwendung.

Gase: Generator- und Wassergas, finden auch manchenorts miteinander gemischt Anwendung zu Schmelz- und Schweisszwecken, sowie zur Dampferzeugung. Solches Mischgas hat etwa die Zusammensetzung:

37 % CO, 10% H, 53% N.

Aehnlich (aber minder konstant) zusammengesetzt ist auch das Gas, welches durch Einblasen eines Gemisches von Luft und Wasserdampf in einem Cokesgenerator erzeugt wird.

Das Wassergas findet nicht lediglich zur Wärmeerzeugung Verwendung (wie das Generatorgas), sondern auch -- und zwar in hervorragender Weise -- zu Beleuchtungszwecken.

Ursprünglich in Amerika aus pensylvanischem Anthracit erzeugt, aus welchem sich durch Destillation kein Leuchtgas gewinnen lässt, wurde es durch sog. "Carburirung" in Leuchtgas verwandelt, d. h. durch Beimischung von "schweren Kohlenwasserstoffen" — Petroleumrückständen.

Später erst kam man auf die Verwendung des Wassergases zur Glühlicht-Beleuchtung, welche bereits zu hoher Ausbildung gelangt ist.

Die Wassergas-Glühlichtlampe (von Fahnehjelm) lesteht aus einer an sich völlig lichtlos (blassblau) brennenden kleinen Schnittbrennerflamme, welche eine Anzahl darüber hängender kammartig angeordneter feuerfester dünner Stäbchen zum Weissglühen erhitzt. Diese Stäbchen sind durch starkes Pressen und nachheriges Sintern von Magnesitpulver (mit angemessenem Bindemittel) hergestellt.

Diese Art der Beleuchtung besitzt höchst beachtenswerthe Vorzüge:

- I. vor der Leuchtgasbeleuchtung dadurch, dass
  - 1. das Licht ein sehr viel weisseres ist,
  - 2. keine Russbildung statthat und daher keine Cylinder gebraucht werden,

- 3. eine viel geringere Hitze entwickelt und nur halb so viel Kohlensäure erzeugt wird,
- 4. der beim Leuchten füglich nicht entfernbare Schwefelkohlenstoff aus Wassergas durch ein verhältnissmässig einfaches (in seinen Einzelheiten noch nicht veröffentlichtes) Verfahren entfernt werden kann,
- keine Abhängigkeit besteht von starker Abkühlung, welche die Leuchtkraft des Leuchtgases bei starker Winterkälte durch theilweise Verdichtung schwerer Kohlenwasserstoffe vermindert,
- 6. Farbentöne viel weniger beeinflusst werden;
- II. vor der elektrischen Beleuchtung durch:
  - 1. die sehr grosse Ruhe des Lichtes, welches weisser als Glühlicht und weniger bläulich als Bogenlicht ist,
  - 2. die völlige Unabhängigkeit von maschinellen Vorrichtungen.

Die Entwicklung des Wassergas-Prozesses knüpft sich an die Namen bezw. Patente der Nachgenannten: Lowe, Dwight, Strong, Quaglio, Sutherland, Hanlon, Lilienberg, Farbaky, Europäische Wassergas-Aktiengesellschaft, und Europeiska Wattengas-Aktienbolag in Stockholm.

Ganz besondere Verdienste um die Ausbildung des Prozesses hat sich der technische Direktor der Europäischen Wassergas-Aktiengesellschaft, E. Blass in Essen erworben. Die dortige Anstalt beschäftigt sich fortlaufend mit Versuchen über Verwendung des Wassergases für Zwecke der chemischen, keramischen u. a. Industrien, sowie namentlich auch mit Versuchen mit (nicht anthracitischen) Kohlen, d. h. vorgängiger Entgasung derselben. Letzteres zielt ab auf Nutzbarmachung des auf diese Weise neben der Generator- und Wassergaserzeugung erfallenden Destillationsgases zur Wassergaserzeugung. Auf diese Weise wird der Prozess auf alle Kohlen ohne Unterschied der Qualität ausgedehnt werden können.

Nächst zu Beleuchtungszwecken findet das Wassergas im

Grossbetrieb derzeit Anwendung in Essen bei vorm. Schulz, Knaudt & Cie. zum Schweissen von Wellrohrblechen, in Hörde und Leeds für Siemens-Martinöfen. Zu Beleuchtungszwecken ebendaselbst, sowie bei Gebr. Sulzer in Winterthur, Pintsch in Fürstenwalde, Witkowitz, den Warsteiner. Höhlen, Königszelt i. Schl., Gelnhausen bei Frankfurt a/M., Rom, La Plata und mehreren anderen Orten.

Zum Gasmotorenbetrieb hat sich das Wassergas so gut bewährt, dass an mehreren Orten Maschinen mit zusammen über 300 Pferdekräften in Betrieb stehen.

Der rascheren Einführung des Wassergases für Beleuchtungszwecke stehen die in den konkurrirenden Leuchtgasfabriken angelegten Kapitalien hindernd im Wege, und so lange jene bestehen auch die Mitverzinsung der Rohrnetze, während der Preis des Wassergases an sich wesentlich billiger als der des Leuchtgases, ja sogar des Petroleums ist, wie Vergleichsversuche bestimmt erwiesen haben.

Eine anfängliche aber längst überwundene Schwierigkeit lag in dem hohen Gehalt an dem giftigen und durch den Geruch sich nicht verrathenden Kohlenoxyd. Die darin liegende Gefahr aber wurde beseitigt durch die "Odorisirung" des Wassergases mittelst Mercaptan.

## Litteratur über Wassergas:

"Stahl und Eisen" 1885 (E. Blass).

Wagner's Jahresbericht d. chem. Technologie 1887—89 und betr. Litteraturnachweise.

Chemische Industrie, dieselben Jahrgänge.

## Generatorgas aus unverkohlten Brennstoffen. (G. g. im weiteren Sinne.)

Gemischtes Destillations- und Verbrennungsgas wird erhalten, wenn nicht verkohltes Brennmaterial in Generatoren der unvollkommenen Verbrennung unterworfen wird, wobei zu Anfang Destillations- und im Weiteren Verbrennungsgas erzeugt — also schliesslich ein Gemisch von beiden erhalten wird.

Die Zusammensetzung desselben ist — wenn auch nicht in sehr hohem Grade — abhängig von der Natur des Brennstoffs: Holz (Sägemehl), Torf, Braunkohle, gasreicher und wenig backender Steinkohle; abhängig aber auch von der Schütthöhe und der Temperatur im Generator; abhängig endlich davon, ob man mit Luft allein oder auch mit Wasserdampf arbeitend, zugleich Wassergas erzeugt.

Die chemischen Vorgänge sind sonach — auch bei Anwendung desselben Brennmaterials — sehr von Konstruktion und Betrieb der Apparate abhängig, so dass von Aufstellung einer einfachen Gleichung — wie das beim gewöhnlichen Generator- und Wassergas möglich war — nicht die Rede sein kann.

Die Mengen der Einzelbestandtheile schwanken etwa innerhalb der folgenden Grenzen:

 Stickstoff
 = 59 -67,

 Kohlensäure
 = 6 - 6,5,

 Kohlenoxyd
 = 21 -25,

 Wasserstoff
 = 0,5 - 7,5,

 Grubengas
 = 1,5 - 2,

 Wasserdampf
 = 0,0 - 7,5.

Man hat zwei Hauptarten von Oefen zu unterscheiden. Bei der einen (von Siemens u. A.) wird die zur Vergasung erforderliche Wärme in den sogleich ganz gefüllten Oefen selbst erzeugt und aus den sich abkühlenden Gasen verdichtet sich ein Theil der erzeugten Theer- und Wasserdämpfe in der der Ofengruppe sich anschliessenden Leitung. Die Gase entweichen mit niedrigerer Temperatur aus diesen Oefen als aus denen der zweiten Art: System Groebe-Lürmann, welchen die zur Vergasung erforderliche Wärme von Aussen zugeführt wird.

Das Eintragen des Brennmaterials in immer kleinen Mengen geschieht mittelst Beschickungsapparaten. Die Ausnutzung der Wärme ist eine sehr vollkommene, der Gasstrom nach Quantität und Qualität sehr gleichmässig und es findet keine Kondensation von Theer und Wasser statt, da deren Dämpfe, den heissen Coke durchstreichend, zersetzt werden.

Das Ofensystem hat vor anderen den Vorzug, dass es die Anwendung von sehr geringwerthiger Feinkohle gestattet.

#### Natürliches Gas.

Von freilich nur lokaler technischer Bedeutung, aber doch zu interessant, um hier unbesprochen zu bleiben, ist das natürliche Gas, welches von den "heiligen Feuern in Baku" und sonst einigen Orten her lange bekannt, an einem Orte der Welt zu grosser industrieller Bedeutung gelangt ist. Im Industriebezirk von Pittsburg in Pennsylvanien nämlich, dessen 3583 industrielle Etablissements (Eisenwerke, Maschinenfabriken, Kohlenwerke und Glashütten) 101,000 Arbeiter beschäftigen und einen Erzeugungswerth von 724,000,000 M aufzuweisen haben. In Pennsylvanien sind zahlreiche Gasquellen (— theils mit, theils ohne Erdöl —) erbohrt worden, deren stärkste im Stadtgebiet von Pittsburg selbst liegen. Die ergiebigste derselben produzirt etwa 850,000 Kubikmeter, die minder ergiebigen etwa 400,000 pro Tag¹).

Die Menge des in und um Pittsburg zur Heizung und Beleuchtung von Wohnräumen, zur Kesselheizung u. a. industriellen Gasfeuerungen täglich verbrauchten Naturgases wird auf 10,000,000 Kubikmeter geschätzt und das in der Umgebung von Pittsburg täglich nutzlos verloren gehende Quantum auf 2,000,000 Kubikmeter. Berechnet auf ein dem Heizwerth gleichwerthiges Quantum Kohle, entspricht dies einem täglichen Kapitalverlust von 17–19,000 M.

<sup>1)</sup> Im Jahre 1890 hat man in Ohio einen Gasbrunnen mit einer Ergiebigkeit von 1 Million Kbm. pro Tag erbohrt. Ein anderes bedeutendes Feld wurde neuerdings in Indiana entdeckt, und auch in West-Virginien, Kentucky, Illinois und Kalifornien sind bedeutende Gasvorkommen konstatirt. Eine grosse Zahl von Städten: (nächst Pittsburg) Indianopolis, Anderson, Muncia, Toledo sind mit Leitungen zu Leucht- und namentlich Heizzwecken versehen, und man geht mit dem Gedanken um, auch entfernter gelegene Städte wie Chicago, Cincinnati, Detroit durch lange Rohrleitungen mit den Erdgasqnellen von Indiana und Ohio zu verbinden. (C. Engler, Verhandl. d. 63. Versamml. Deutsch. Naturforscher u. Aerzte zu Bremen 1890.)



Das Gas strömt unter sehr hohem Druck aus, welcher auch nebenher als Triebkraft Verwendung findet und (zur Verhütung von Explosionen) vor Eintritt in die Stadt regulirt werden muss. Der Ueberschuss an Gas verbrennt auf einem freien Platze der Stadt Tag und Nacht mit 8—10 m hoher Flamme, aus einem 150 mm weiten Rohr<sup>1</sup>).

Die Leuchtkraft des pennsylvanischen Naturgases ist etwa die halbe eines guten Leuchtgases, da jenes ärmer an schweren Kohlenwasserstoffen ist als dieses.

Die Zusammensetzung ist eine schwankende; als durchschnittliche wird angegeben:

- 67 % Grubengas
- 22 " Wasserstoff
  - 3 "Stickstoff
  - 5 , Aethylwasserstoff
- 1 " Oelbildendes Gas (Aethylen)
- 0.6 " Kohlensäure
- 0,6 " Kohlenoxyd.

Der Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff ist geringer, der an Grubengas höher als im Leuchtgas.

Das pennsylvanische Gas wird in Teufen von 300-900 m - also in viel grösseren als denen der Kohlenlager Pennsylvaniens - erbohrt und ist in porösem Sandstein, Geschieben und Konglomerat enthalten.

Die hier so zu sagen aus äusseren Gründen erfolgte Hereinziehung des Naturgases veranlasst Verfasser dieses Buches über scheinbar naheliegende genetische Beziehungen von Erdgas und Erdöl zu Steinkohle doch noch zu sprechen. Aber auch

<sup>1)</sup> Die gewaltigen Quellen von Erdgas, auf dessen Neubildung im Erdinnern zu rechnen vermessen wäre, gehen ihrer Erschöpfung entgegen, welche nach Schätzung Wohlunterrichteter in etwa 9 Jahren erfolgt sein dürfte. Bei der Preissteigerung des Naturgases sollen Pittsburger Stahlwerke bereits zur Erzeugung von Generatorgas — überhaupt dem Brennstoff der Zukunft — übergehen.

die Entstehung jener aus unorganischen Gasen und Dämpfen durch vulkanische Einflüsse ist schon von Humboldt angeregt und von dem grossen russischen Chemiker Mendelejeff neuerdings wie folgt präcisirt worden. Seine Theorie verlangt das Eindringen von Wasser in das feurigflüssige Erdinnere, um dort durch Umsetzung mit kohlehaltigem Eisen Kohlenwasserstoffe zu entwickeln, die sich dann in den kühleren Erdschichten zu Erdöl verdichten.

Der chemischen Möglichkeit einer solchen Bildungsweise stehen namentlich folgende thatsächliche Verhalte gegenüber:

- 1. Erdöl (und überhaupt Bitumen) kommt in älteren geologischen Schichten nicht vor.
- Das Auftreten brennbarer Gase in vulkanischen Auswürfen ist nicht nur ein seltenes, sondern es findet sich auch Erdöl in Rissen und Klüften in vulkanischen Gegenden meist nicht.
- 3. Das Auftreten brennbarer Gase in Fumarolen und heissen Quellen erklärt sich ungezwungen aus der Einwirkung überhitzten Wassers auf organische Reste in den davon durchsetzten Schichten. (Schlammvulkane sind überhaupt keine wirklich vulkanische Erscheinungen, sondern nur durch das gewaltsame Hervordringen von Gasen veranlasst.)

Für die Bildung des Erdöls und Erdgases aus pflanzlichen oder thierischen Resten sprechen triftigere Gründe — aber die triftigsten nicht für das Erstere, wie folgende Erwägungen und Thatsachen erweisen.

Bei jeder Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Pflanzensubstanz muss eine erhebliche Abscheidung von Kohle erfolgen. Kohle aber ist unterhalb der bedeutendsten Erdöllager niemals vorfindlich, ja sogar selten in einer solchen Nähe, dass ein Zusammenhang von beiderlei Vorkommnissen angenommen werden könnte. Erdöl tritt überhaupt in oder nahe den gewaltigen Ablagerungen fossiler Brennstoffe entweder gar nicht oder höchst sporadisch und in geringer Menge auf.

Digitized by Google

Von einem bedeutenden Erdölvorkommen im Steinkohlengebiet von Shropshire weiss man bestimmt, dass das Oel vielfach nicht aus der Steinkohle, sondern aus dem sie durchsetzenden Sandstein austritt.

Die Hypothese der Erdölbildung aus thierischen Resten, angeregt von L. v. Buch und von vielen neueren Forschern, namentlich Höfer, weiter ausgebaut, hat ihre Hauptstütze gefunden in den Ergebnissen der ausgezeichneten Experimentalarbeiten Engler's und der ihn darin unterstützt habenden 1).

Wenn es schon naheliegend ist, die gewaltigen Ablagerungen von Muschelkalk u. a. Thierresten in Zusammenhang zu denken mit dem Erdöl, welches man fast überall mit stark salzhaltigem Wasser (- bis zu 15 g Salz per Liter --) auftretend findet, so sprechen auch vielerlei Vorkommnisse für die animale Abstammung. Oel enthaltend fand man Orthoceratitenkammern aus dem canadischen Silur, ölführend Schalen aus badischem Muschelkalk, ölausschwitzend Korallen am Ufer des rothen Meeres und fetthaltig fossile Knochen. Bituminöse an thierischen Resten reiche Schiefer werden durch Destillation auf Oele verarbeitet. Während man freilich bezüglich des Verlaufs der Erdölbildung in der Natur auf Vermuthungen angewiesen ist, so ist die Fettabscheidung aus Thierleibern ein leicht zu deutender und auf Thatsachen sich stützender Vorgang. Der Thierleib besteht aus einerseits stickstofffreiem Fett und stickstoffreicher Fleischsubstanz andererseits. Die letztere ist unbeständig und verfällt rascher Fäulniss und Verwesung, deren stickstoffhaltige Produkte rasch vom Wasser aufgenommen und fortgeführt werden 2), während das ausserordentlich beständige Fett zurückbleibt. So erhalten gebliebenes Fett findet

<sup>1)</sup> Engler erhielt durch Destillation von Fetten und Fettsäuren bei einem Ueberdruck von 5-10 Atmosphären und einer Temperutur bis  $350^{\,0}$  eine der theoretischen nahe kommende Ausbeute von  $75^{\,0/0}$  künstlichen Petroleums, aus welchem durch fraktionirte Destillation ein dem Handelspetroleum ausserordentlich gleichendes Brennöl sich gewinnen lässt.

<sup>2)</sup> So stellt sich das Fehlen von Stickstoff in den Erdölen als eine Nothwendigkeit heraus.

sich in alten Gräbern als "Leichenfett" und in fossilen Knochen; auch wurde jüngst in einer Meeresgrundprobe aus einer Tiefe von 5000 Meter Fett aufgefunden.

(Nach C. Engler's Abhandlung über "Erdöl und Erdgas" in den "Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte"; 63. Versammlung zu Bremen 1890.)

# Nachträge.

Zu Kapitel V. — A. Carnot untersuchte im Hinblick auf den mit der Aenderung des paläontologischen Charakters statthabenden Wechsel der Eigenschaften der Steinkohle verschiedener Lagen pflanzliche Ueberreste aus dem Lager von Commentry. Carnot fand zwar die Zusammensetzungen (nach Abzug von Aether und Wasser) wenig von einander abweichend  $C-C=80-83\,^{\circ}/_{\circ}$ ;  $H=4,8\,^{\circ}/_{\circ}$ ;  $O=12-13\,^{\circ}/_{\circ}$ ;  $N=0,4\,^{\circ}/_{\circ}$ —), dagegen stellten sich in der Menge der Destillationsprodukte beträchtliche Schwankungen heraus. So ergaben Lepidodendron  $34,7\,^{\circ}/_{\circ}$  und Cordaites  $42,2\,^{\circ}/_{\circ}$  flüchtiger Bestandtheile. (C. rend. 84,714 u. 715, durch Chem. Centralblatt 1889 II, S. 162.)

Zu S. 63 und 98. Derselbe fand Cannelkohle durchschnittlich reicher an Phosphor (0,0426 %) als andere Kohle. Der beträchtlichere Phosphorgehalt wird auf eine Anhäufung von Sporen zurückgeführt, die auch bei den lebenden Kryptogamen sich phosphorreicher erweisen als die übrigen Pflanzentheile. (Ebendaselbst.)

Zu Seite 231. — Ein vor Kurzem von K. Heumann aufgefundenes neues Verfahren der Indigodarstellung geht von dem aus Anilin und Chloressigsäure durch Erwärmen leicht darstellbaren Phenylglycocoll aus. Dieser, weisse Krystalle bildende Körper liefert beim Schmelzen mit Aetzalkalien eine gelbrothe Masse, deren wässerige Lösung eine sog. Indigkupe darstellt und bei Luftzutritt sofort reinen Indigo abscheidet.

Kohlen

	K	o r	ı l e	n
Bez	Zusammen- setzung der asche freien Kohle			
Gattung	und Abstammung	pCt. C	pCt. H	pCt.
I. Nicht backende Gaskohlen Trock, Steink, m. langer Flamme (Gruner). Syn. Gas-Sandkohlen.		_	_	! —
Sandk. bis sinternde Sandk.  Deutschland Saarbecken	Durchschnitt der hangenden Flötze von Saarbrücken	75,750 76,870	4,680	19,38 18,45
Ober-Schlesien	Mittel aus 3 Flötzen des Reviers Beuthen	76,380	5,230	18,39
England Frankreich	K. von Hartley (Newcastle)	79,540 78,260		14,83 16,39
II. Backende Gaskohlen Fette Steink. mit langer Flamme (Gruner). Syn. Gas- u. Flammkohle. Sinterkohle bis backende Sinterkohle und Backkohle.		_	_	
Belgien	Flamm-Kohle von Mons; Mittel aus 4	85,200	5,660	9,14
<b>Deutschland</b> Westfalen	Cannelkohlenflötz der Zeche Mont Cenis Cannelpacken aus Flötz 6 d. Zeche Joachim K. von Zeche Nordstern, Flötz 3 K. von Zeche Bismarck, Flötz II Süden Mittel aus 7 Flötzen der Zeche Hannover Mittel aus 5 Flötzen der Zeche Mont	79 220 85,804 81,642 81,784 82 330	6,940 6,940 6,204 5,873 5,080	13,84 7,25 12,15 12,34 12,59
	Cenis, exkl. Nr. 7 Mittel aus 7 Flötzen der Zeche Bonifazius Mittel aus 6 Flötzen resp. Abbauorten	81,920 84,860	5,530	12,39
Nieder-Schlesien	der Zeche Dorstfeld	83,660 85,130	-	10,930
Saarbecken	bank, Flötz 9	87,350 86,690 80,250	5,430 5,230	7,960 7,880 14,520
England	Saarbrücken K. von Heinitz K. von Sulzbach K. von Wallsend Elgin (Schottland).	82,080 81,320 82,570 85 207	4,970	
• ;   	K. von West-Hartley Main (Newcastle).  K. von Haswell Wallsend (Newcastle)	83,846	5,425 inkl. N:	10,729 1,700 9,670 1,420
Frankreich	? Cannel	87.860 82,290 83,420	6.530	8,610 8,310
Afrika	K. von Epinac	83,220 82,920 81,160	5,230 5,300	11,550 11,780 13,000

#### Tabelle I. Coke aus Auf 1000 Kohlenstoff sind Beschaffenheit der aschenenthalten Wasserstoff freien des Analytiker Kohle Coke gebundispo-Summa pCt. nibler dener Pulverförmig bis gefrittet

Pulverförmig

Gasch Scheurer-Kestner Bergg. Lab. (berggewerkschaftl. Laboratorium in Bochum) Marsilly Regnault

32,34 32,33 58,10 64,67 30,96 29.9260,88 59,00 64,11 38,41 33,60 72,00 23,31 70,83 60,95 Gefrittet 47,52 42,16 26,19 68,35 57.00 Schwach gefrittet Gesintert bis schwach gebläht

66.4387,44 80,87 76,04 71,79

60,48

69,25

65,17

61,43

58,95

53,62

61 96

65,21

61,53

61,10

60,77

69,33

63,79

80,02

74,32

71,19

69,32

62,84

63,91

72,01

53.05

65,61

70,31

57,39 52,93

41,41 50,35

51,02

44,70

44,52

42,22

50,56

42,61

41,90

40,08

42,00

55,48

48,70

65,57

62,03

58**,56** 

53,70

45,45

46,19

51,99

13,38

21,83

10,56

18,65

18,86

19,07

18,90

14,14

16.73

14,43

11,40

11,40

22,55

19,63

21,02

18,77

13,85

15,09

14,45

12,29

12,63

16,12

17,30 17,72

20,02

67 - 69 50,38 55,61 60,31 63,03 65,00

65,75

66,33

70,00

67,60

73,40

63,40

60,00

61,70

62,00

64,00

53,46

58,15

62,62

57,16

59,00

61 - 64

62,70

63,30

70,22

Gut geschmolzen, leicht Gesint., schwach gebläht Gesintert Gesint., schwach gebläht

halb

Gesintert, mässig gebläht

Gut geb., mässig gebläht

Gut gebacken, wes-

auch als Cokeskohlen

gelten

Schwach gebläht

Hart, gebläht, nach dem

Tiegel geformt

Gut geschmolzen, leicht

Geschmolz., nicht gebläht

Keine Angabe

diese Kohlen

,,

,, ,,

Marsilly Bergg. Lab. ,, ,, ,, Richters

,,

Gasch

Aus dem "Practi-

cal Treatise of Coal Mining" by

George G. André entnommen

'Aus Percy's Metal-

lurgie

Marsilly

Regnault

Hefelmann u. Tähn

# Kohle n

	K	o l	1 l e	n
Вег	Zusammen- setzung der ascher freien Kohle			
Gattung	und Abstammung	pCt.C	pCt. H	pCt.
Fett- oder Back-Kohlen (Schmiede- und Cokes-Kohlen)		_		
Belgien  Deutschland	Mittel aus 6 Flötzen von Mons	88,660 89,090 89,290	4,790	6,46 6,12 5,91
Westfalen	Mittel aus 6 Flötzen der Zeche Carolus Magnus	82,319	5,281	12.39
	daher		4,984	11,013
	daher	79,887 88,124	5,404 5,264	14,708 6,612
{	K. mit höchster Cokesausbeute, eben- daher	88,807	İ	6,008
	K. mit niedrigster Cokesausbeute, ebendaher	88,308 86,201		   6,339   8,654
{	K. mit höchster Cokesausbeute, ebendaher	87,752	4,903	7,345
Į į	daher	84,484 88,128		9,981 6,631
	K. von Fl. Sonnenschein der Zeche	87,097	3,941	8,962
Schaumburg (Wälderthon)	"Schmiedekohle" vom Schacht OD <sub>3</sub>	86,775		8,427
Nieder-Schlesien	Mittel von 9 Flötzen der Carl-Georg- Viktor-Grube	88,550	4,580	6,870
!	daher	89,930		5,730
England	Fettkohle von Newcastle	86,950 89,190 85,430	5,310	5,500 9,270
Frankreich	Rive de Gier, Grube Grand-Croix, obere Partie d. grossen Fl	89,040 89,070		5,730 6,000
	Mittel aus 5 Fl. von Denain bei Valenciennes	86,790	5,540	7,670
	ciennes	87,750	1	7,060
	Montigny (Pas de Calais)	87,590 90,530		6,980
	K. von Rochebelle bei Alais K. von Chaptalschacht (Creuzot)	90,550 88,480	4,920 4,410	4,530 7,110
Afrika Amerika	K. von Natal, "Elands-Saagte". Digitized by K. von S. W. Virginia, "Pocahontor".	87,320 88,740		7,640 6,56

# Gattungen. (Typen.)

# Tabelle Ia.

Auf 100 Kohlenstoff sind enthalten Wasserstoff		-		Beschaffenheit des	Analytiker
dispo- nibler	gebun- dener	Summa	<b>Kohle</b> pCt.	Coke	<b>,</b>
_	_	<u> </u>		Gut geschmolzen, mehr oder weniger aufgebläht	
46,00 45,12 45,16	9,120 8,50 8,28	55,12 53,62 53,74	77,80 80 25 81,69	Gut geschmolzen Weniger geschmolzen	Marsilly " "
44,15	18,81	62,96	73,88	(Osten)	Bergg. Lab.
42,96	16,41	59,37	76,12		יון ויך
44,61	23,01	67,62	71,74		ית רי
50,36	9,37	59,73	<b>77,7</b> 0	gut ge-	ית מ
49,93	8,45	<b>58,38</b>	79,80	schmolzen mässig	n n
51,65 47 <b>,</b> 07	8,96 12,55	60,61 59,62	76.09 78,24	gebläht	n n
45,41	10,46	65,87	82,66		n 17
50,74 50,05	14,77 9,41	65,51 59,46	72,18 81,63	(Westen) Vorzüglich gebacken u. bei keiner Temperatur	n n
32,38	12,84	45,22	83,65	stark gebläht Sehr stark gebläht	n n
43,15	11,92	55,07	83,83	Gut geschmolzen, aber bei jeder Temperatur ausserordentl. aufgebläht (Vergl. pag. 130)	n n
42,01	9,71	51,72	78,55	Gut geschmolzen	Richardson
40,34	7,98	48,32	83,00		n
44,40	11,73	56,13	73,90	7 7	Richters
51,82 48,46	7,70 13,57	59,52 62,03	69.80 69,80		79 77
50,69 46,93	8,04 8,42	58.73 55,35	69,50 69,80	n n	Regnault
51,72	11,06	62,78	67,2-65	,, ,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,,	
49,09	10,05	59,14	73,1-67,7	יי יי	?
52,03	9,95	61,98	76,67	η ν	?
49,68 48,08 39,77 46,84 43,72	6,09 6,25 10,06 10,82 9,29	55,77 54,33 49,83 57,66 53,01	76,30 77,70 80,40 72,67 81,98	ר יי יי יי יי Digitized	Regnault  Scheurer-Kestner  Hefelmann u. Jähn  Bergg. Lab.

-	, <u>K</u>	0 1	1 1 6	11
Bez	eichnung der	setzur	usamme ng der a zien Ko	schen-
Gattung	und Abstammung	pCt. C	pCt. H	pCt. 0+ N
IV.				
Magere bis anthracitische Kohlen		_	_	
Belgien	Mittel von 8 Flötzen von Charleroy	90,420 91,030		5,310 5,010
Deutschland				
Westfalen	Zeche Hamburg	89,510 91,140 91,750 90,28 89,838 90,124	4,870 4,780 4,270 4,431 4,669	6,150 3,990 3,460 5,440 5,731 5,207 5,238
Typische "Esskohlen" {	, Altstaden, Schacht 2, II	90,310 90,100 91,574	4,536 4,863	5,364 3,590
Typische Sandkohlen	"Bickefeld	91,990 90,570 91,130 92,091 94,542 92,006	4,460 4,503 3,647 3,959 3,389	3,740 4,970 4,503 4,262 1,499 4,605
Piesberg bei Osnabrück.	"Anthracit"	94,004	1,621	4,335
Wurm-Revier (Kohlscheid bei Aachen) Sinterkohle	Mittel aus 5 Flötzen der Grube "Gemeinschaft"  K. mit höchster Cokesausb.  K. mit niedrigster Cokesausb.  Am stärksten gesinterte K.  Am schwächsten gesinterte K.	89,857 90,144 89,835 88,120 89,756	4,158 4,078 4,134	6,639 5,698 6,087 7,746 6,069
Sandkohle {	Mittel aus den übrigen mageren Flötzen des Kohlscheider Beckens K. mit höchster Cokesausb. K. mit niedrigster Cokesausb.	90,766 89,660	3,711	5,523 7,182 5,953
England	"Nixon Navigation Coal" v. Fl. Abardare upper four feet	92,710	4,260	3,030
	Südwales, bei Swansea	94,050 91,870	3,380 3,340	2,570 3,020
Amerika	Pennsylvanien	94,890 94,720 94,640	2,690	2,560 2,580 2460
Frankreich	K. von St. Paul-Schacht, Creuzot Anthracitische K. von Creuzot	90,790 92,360		4,970 3,980
China	? (graphitglänzend) ? (schiefergrau, matt-	84,280	l	11,560
	glänzend)	84,390	2,940	12,67

# Gattungen. (Typen.)

# Tabelle Ib.

Auf 1000 Kohlenstoff sind enthalten Wasserstoff		Coke aus der aschen- freien	Beschaffenheit des	Analytiker		
dispo- nibler	gebun- dener	Summa	Kohle pCt.	Coke	<u> -</u>	
	_		_	Schwach gebacken, ge- sintert bis pulverförmig	•	
40,99 36,63	7,32 6,88	48.31 43,51	85-89 . 86,3-91,7	Gefrittet Pulverförmig	Marsilly	
39,88 49,04 47,38 39,76 41,24 44,57 42,04 42,80 47,90	8,62 4,39 4,71 7,53 7,97 7,22 7,25 7,43 4,92	48,50 53,43 52,09 47,29 49,21 51,79 49,29 50,23 52,88	83,35 84,10 84,29 85,90 84,91 85,54 87,33 85,30 87,37	Detaillirte Angaben fehlen  Gesint., schwach blähend Gesintert, sehr schwach blähend Schwach gebacken Nicht gut geschmolzen,	(Berl. Bergakademie) Finkener Bergg. Lab.	
43,26 41,28 43,42 33,81 39,89 30,57 11,42	5,21 6,86 5,99 5,77 1,89 6,26 5,76	48,47 48,14 49,41 39,58 41,78 36,83 17,23	86,11 87,39 89,50 92,00 93,13 91,00 94,03	aber gebläht Detaillirte Angaben fehlen Pulverförmig	(Berl. Bergakademie) Finkener Bergg. Lab.  """ """ """	
35,52 38,22 36,92 35,90 39,16 33,17 27,01 33,46	9,21 7,90 8,47 10,90 8,45 7,60 10,02 8,24	44.80 46.12 45.39 46.80 47,61 40.77 37.03 41,70	86,82 88,58 85,01 87,30 86,54 90,28 93,38 85,61	Mehr od. weniger gesint. Sehr schwach gesintert  " stark " " schwach "  Pulverförmig	ו ול ו יי ו יי ו ו ו ו ו ו	
41,85 32,54 32,25 23,50 25,00 24,88	4,10 3,42 4,13 3,37 3,39 3,96	45,16 35,96 36,38 26,87 28,39 28,84	89,40 jedenfalls weit über 90 %	Detaillirte Angabe fehlt (wahrscheinl. pulverf.) Unzweifelhaft pulverförmig	(Berl. Bergakademie) Finkener Aus Percy's Metal- lurgie entnommen	
39,85 34,24	6,84 5,38	46,69 39,62	84,20 88,10	Gefrittet Pulverförmig	Scheurer-Kestner	
32,27	17,08	49,35	91,46	77	Bergg. Lab.	
16,00	18,70	34,70	95,09	<b>7</b> Digitized	<sub>vy</sub> Google"	

			Zusammensetzung  der aschenfreien Kohle		
! !		pCt. C	pCt. H	pCt. O+N	
Sachsen	Oberhohendorf  Zwickau    Niederwürschnitz  Niederwürschnitz  Zwickau   Niederwürschnitz	83,28 83,82 81,47 81,17 84,36 84,84 82,34 82,59 78,71 78,74	4,55 4,19 4,38 4,67 4,30 4,63 4,73 4,76 4,27 4,51	12,17 11,98 =14,06 14,15 11,34 10,97 12,93 12,65 17,02 16,75	
[{	Zeche Pluto, Cannelkohle	86,04	5,73	9,39	
Westfalen	" Pluto, Sch. Wilhelm Fl. 4 N., Gaskohle	84,89 83,17	5,72 5,37	11,46	
.	Gaskohle	83.16 87,47 87,79	5,42 5,03 4,97	11,42 7,50 7,24	
		Digitized by C	Google		

Tabelle II. (Zu Kapitel III.)

	Auf 1000 Kohlenstoff sind enthalten Wasserstoff		Coke aus der aschen- freien	Beschaffenheit  der  Vercokungs-	Bemerkungen
dispo- nibler	gebun- dener	Summa	Kohle pCt.	Rückstände	
36,38	18,25	54,63	67,70	Backend Sandia	]
32,09 32,28	17,90 21,56	49,99 53,84	69,95 54,64	Sandig  Backend	Analysen von W. Stein aus dessen: Chemische und che-
35,71 34,25 38,42	21,80 16,71 16,14	57,51 50,96 54,56	69,73 62,40 63,89	Coke zerfallend  Coke schwach gefrittet  Backend	misch-technische Untersuchungen der Steinkohlen Sach-
37,68 38,50	19,62 19,13	57,30 57,63	66,43 77,29	Sandig Backend	sens. (Leipz. 1857.) Zusammenstellung aus Percy's Me-
27,30 30,73	26,93 26,54	54,23 57,27	77, <u>44</u> 60,81	" Coke zerfallend	tallurgie
54,67	11,96	66,63	61,48	Gesintert	
53,66	13,80	67,46	64,29	Backend	Analysen aus dem
47,41	17,21	64,61	66,86	η	berggewerkschaft- lichen Laboratorium in Bochum
47,95	17,17	65,12	68,28	Gesintert	
46,74	10,71	57,45	75,80	Schwach gesintert	
46,36	10,30	56,66	77,60	Backend und stark blähend	J
				Digitized	"Google

# ohler (Analys

# Tabelle III.

Speziell zu Kapitel V (1).

Cohlenstoff Wassers	Lusammensetzung der			Auf 1000 Kohlenstoff sind enthalten Wasserstoff			
Si	pCt.	pCt, H.	pCt. O+N.	dispo- nibler	gebun- dener	Summa	
	88,724 92,528 92,763 88,662 93,647 94,542 92,339 91,343 92,006	4,497 2,789 3,489 4,857 3,821 3,959 3,761 3,557 3,389	6,779 4,683 3,748 6,481 2,537 1,499 3,990 5,100 4,605	41,14 23,82 32,57 45,64 47,43 39,89 35,44 31,95 30,57	9,54 6,53 5,04 9,13 3,37 1,89 5,28 6,98 6,26	50,68 30,35 37,61 54,87 50,80 41,78 40,72 38,93 36,83	
	91,574	4,836	3,590	47,90	4,92	52,88	
46 88 66 66 77 77	89,905 86,528 87,303 82,833 82,988	4,616 4,636 4,665 4,175 5,572 5,819 5,301 5,230 5,788	2,349 6,478 5,403 9,269 7,125 11,348 11,711 9,390 11,938	46,46 43,04 44,34 34,84 53,62 53,13 46,23 46,88 52,21	3,14 9,12 7,55 13,42 10,19 17,17 17,64 13,78 18,13	49,60 52,16 51,89 48,26 64,32 70,30 63,87 60,63 70,34	
	81,642 85,434 85,270	6,204 5,216 5,230	12,154 9,350 9,390	57,39 47,35 46,88	18,65 13,70 13,78	76,04 61,05 60,63	
56 44 55 6	89,580 87,100 86,400 85,85 90,00 88,116 82,833	4,320 4,970 5,600 5,490 5,210 4,870 5,819	6,100 7,930 8,000 8,660 4,790 7,020 11,348	39,74 45,69 53,24 51,36 51,22 45,28 53,13	8,47 11,36 11,51 12,57 6,65 10,00 17,57	48,21 57,05 64.75 63,93 57,87 55,28 70,30	
en No. 16						C	

## Tabelle IIIa.

# Flötze von ungleichartiger Zusammensetzung.

(Analysirt im bergg. Laboratorium.)

Name der Zeche, Bezeichnung der Flötzbeschaffenheit		usamme schenha		Zusammensetzung der aschenfreien Kohle			
	pCt. C.	pCt. H.	pCt. O +N.	pCt. Asche	pCt. C.	pCt. H.	pCt. O+N.
Zeche Nordstern.				-	-		
Flötz 8, Oberpacken, Streifkohle .	80,220	4,901	10,645	4,234	/		11,101
Mittelpacken, Streifkohle	76,549	5,261	10,726	7,464		5,685	11,706
Unterpacken exkl. Cannel-Streifkohle	74,927	5,383	11,528	8,162		5,798	13,495
Cannelstreifen	76,342	6,081	11,600	5,977	81,195	6,467	12,338
Zeche Dahlbusch.						1	
Fl. 27, oberer schmaler Cannel-	54,804	3,985	8,281	32,930	81,800	5,947	12,253
streifen			1				0.050
Mittlerer breiter Cannelstreisen	72,707	5,091	8,328				9,670
Untere Glanz-Kohle	78,709	5,302	11,647	4,342	82,280	5,542	12,178
		1		1		ļ	!

Name der Zeche, Bezeichnung der Flötzbeschaffenheit	Auf 1000 Kohlen- stoff sind enthal- ten Wasserstoff			Coke aus der aschen-	Coke aus der aschen-	Bemerkungen über die	
	dispo- nibler	gebun- dener	Summa	haltigen Kohle pCt.	freien Kohle pCt.	Cokes-Rück- stände	
Zeche Nordstern.  Flötz 8, Oberpacken, Streifkohle  Mittelpacken, Streifkohle  Unterpacken exkl. Cannel-Streifkohle Cannelstreifen	43,37 51,11 50,81 60,65	1	61,08 68,82 71,71 79,65	69,81 69,00 67,77 55,07	68,47 66,50 64,21 51,46	Schwach back- ende Sinterkohle do. do. Sinterkohle	
Zeche Dahlbusch.  Fl. 27, oberer schmaler Cannelstreifen Mittlerer breiter Cannelstreifen Untere Glanz-Kohle	54,00 55,69 48,85	18,83 14,32 18,49	72,83 70,01 67,34	71,85 65,54 64,65	58,09 59,99 63,04	Kaum gesintert (wegen hohen Aschengehaltes) Gesintert Platt rissig	

Digitized by Google

# Proz. Zusammensetzung von in Kohle

							J	
Abstammung und nähere Be- zeichnung der Kohlen	CO,	0	N	co	CH4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Durch Schwefel- säure absorbirt	Menge de in 100 Gr Kohle ent haltenen Gase in co
Plauensche Formation.					<u> </u>			
Schacht Burgk, harter Schiefer	38,2	1,8 1,2 1,2	49,5 60,6 43,9	  -  -	_	<u>-</u>	_ _ _	nicht bestimm
Zwickauer Brückenberg Stein- kohlen-Bau-Verein.		† †		1		! !		
Schichtenkohle aus 700 m Teufe. Frischer Anbruch, sehr dichte ausgezeichnet schiefrige Kohle	2,42	2,51	23,17	_	71,90	-	-	38,0
Anbruch, schiefrig, aus glänzenden und matten Schichten bestehende Pechkohle Zachkohle aus 656 m Teufe. 1½ Jahr dem Wetterstrom ausgesetzt, äusserlich	4,02	0,62	50,36	-	45,00	_	-	25,5
etwas verwittert erscheinend, Bruch im Innern glänzend	2,25	0,70	23,89	_	73,16	_	_	18,6
Anbruch, harte schiefrige Kohle von glänzendem Bruch	0,60	Spur	48,00		51,40	_	_	54,8
strom ausgesetzt	16,70 11,40 12,10	3,80	55,15 60,98 65,16	_	3,17 3,44 3,19	18,61 18,88 16,85	1,47 1,50 1,60	18,2 nicht bestimmt
Lehekohle, 5 Jahre dem Wetterstrom ausgesetzt Dieselbe, 1 Woche später untersucht ergab Dieselbe, 2 Wochen " " "	7,62 10,10 11,18	2,44 2,60 2,82	50,53	1,82?	15,88 10,18 	22,35 23,32 16,36	1,45	13,6 nicht bestimmt
Westfalen.		: !						
Gaskohle von Zeche Zollverein	7,50 2,56	2,59 4,11	89,91 58,48	_	24,85	_	_ _	22,5 17,4
Fettkohle von Zeche Konstantin:								
Flötz Sonnenschein, frisch deutlich ge- schichtet, etwas Schwefelkies enthaltend	4,87	2,66	75,82		16,65	_	-	50,6
Dieselbe, jahrelang dem Wetterstrom ausgesetzt	11,12	2,88	78,60	_	7,40	_	_	43,2
Flötz Dickebank, frisch, der vorigen sehr ähnlich	2,18	2,12	70,51	_	25,19	-	_	43,3
Dieselbe, jahrelang dem Wetterstrom ausgesetzt	15,84	3,06	74,53	_	6,57	-	_	41,2
Flötz Präsident, frisch, undeutlich schiefrig, mürbe, reich an Faserkohle Dieselbe, jahrelang dem Wetterstrom	5,82	1,99	60,62	_	31,57	_		59,2
ausgesetzt	7,68	2,24	86,77	_	3,31	_	_	43,6

# ngeschlossenen Gasen nach Volumen.

Abstammung und nähere Be- zeichnung der Kohlen	CO2	O	N	со	CH₄	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Durch Schwefel- säure absorbirt	Menge der in 100 Gr Kohle ent- haltenen Gase in cc
itz Wilhelm, frisch, undeutlich geschiefert, stellenweise faserig graphit- glänzend	1,30	<b>1,6</b> 0	66,85	_	30,25	-	_	54,4
eselbe, jahrelang dem Wetterstrom ausgesetzt	4,35	3,35	81,18	_	11,12	-		39,2
žtz Franziska, frisch, deutlich geschiefert, reich an Schwefelkies	2,02	0,90	86,43	_	10,65		_	<b>54,</b> 5
gesetzt	2,15 3,72		91,28 90,19		3,43 5,70		_	39,6 42,0
eselbe, jahrelang dem Wetterstrom aus- gesetzt	8,49	3.57	87,94	-	Spur	-	_	36,4
šaarbrücken (Grube Kronprinz).								
A. Wahlschieder Flötz. rubenluft	4,05	15,17	78,13	_	2,65			_
Fördern). Regelmässig geschichtet, reich an Schwefelkies. Aussehen ver- wittert	<b>8,</b> 51	0,25	23,55	_	63,86	3,88	.—	
ohle 120 m tief (10 Wochen gelagert), s. No. 4	33,66	0,81	<b>36,</b> 73	_	24,08	4,72		<b>42,</b> 0
ohle 152 m tief (2 Wochen). Weniger hart und ärmer als No. 4	4,85	_	22,27	-	<b>72,8</b> 8	_		
B. Schwalbacher Flötz.								
ohle 116 m (3 Wochen). Deutlich ge- schichtet, nicht sehr stark und verhält- nissmässig arm an Schwefelkies	4,57		37,41	l	51,84		_	_
ohle 116 m (5—6 Wochen), s. No. 7 ohle 156 m (3—4 Wochen). Mürbe,	<b>49,8</b> 5	1.39	33,62	_	15	04	_	32,0
von verwittertem Aussehen, reich an Schwefelkies	38,05	1,16	32,40	_	15,06	13,06	_	19,0
ohle 110 m (5 Wochen). Ziemlich hart, regelmässig geschichtet ohle 148 m (4 Wochen). Unregelmässig geschichtet, auf den Bruchflächen zahl-	29,50	3,09	45,49	_	12,44	9,48		25,0
reiche Verwitterungsprodukte (von Schwefelkies) zeigend	15,22	0,56	32,10	_	52,12	_		22,5
Grube Geislautern.								!
lötz No. 4 (6 Wochen). Deutlich geschichtet, von stark verwittertem Aussehen	19,19	0,97	<b>38,6</b> 8	_	37,94	3,22		26,0
geschichtet, reich an Schwefelkies, viel Faserkohle enthaltend	35,66	2,63	48,64	_	9,46	3,61		21,2
lötz No. 6 (6 Wochen). Deutlich geschichtet, nicht sehr hart	26,12	1,20	17,03	_	55,65		_	53,0
						Fortse	tzung umst	enend.

Digitized by Google

Fortsetzung zu Tabelle IV.

# Proz. Zusammensetzung von in Kohle eingeschlossenen Gasen nach Volum

Abstammung und nähere Be- zeichnung der Kohlen	CO <sub>2</sub>	o	N	со	CH₄	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Durch Schwefel- säure absorbirt	Menge in 100 Kohlee halten Gase in
Grube Gerhard.								
Flötz Anna (4—5 Wochen). Nicht geschichtet, sehr hart und von glänzendem muschligen Bruch Flötz Sophie (4—5 Wochen). Beschaffenheit der vorigen	Spur 1,83 2,90	_	8,24 7,38 7,27	_	91,76			188,1 158,1 180,1
Kohlen von Newcastle.		ĺ						
Low Main Seam, Bewicke Main Colliery. Stellenweise deutlich schiefrige Kohle von verwittertem Aussehen Maudlin Seam, Bewicke Main Colliery. Sehr harte Kohle von glänzend musch- ligem Bruch, deutlich geschichtet		2,28 2,95			6,52 26,54		_	25,1 30,1
Kohlen von Newcastle-Durham.	l							
Main Coal Seam, Urpeth Colliery. Kohle mit glänzendem Bruch und deutlicher Schieferung		4,83 5,65	74,31 77,84		- Spur	_	-	27,( 24,4
Kohlen von Durham.								
Wingate Grange Colliery 5/4 Seam, 74 fathoms from surface. Kohle von deutlich schiefriger, hin und wieder faseriger Struktur.  Wingate Grange Colliery, Low Main Seam, 108 fathoms from surface. Unregelmässig aber deutlich schiefrige Kohle Wingate Grange Colliery, Harvey Seam, 148 fathoms. Sehr harte, schwefelkieshaltige Kohle mit glänzendem muschligem Bruch		0,19	·	-	85,80 84,04 89,61		_	91,3 238,0 211,5
Distrikt unbekannt.		ĺ	-					
Upper or Harvey Seam Emily Vil, Wodhouse close Colliery, 25 fathoms from surface. Ausgezeichnet schiefrige Kohle Lignite, Bovey	5,31 96,76 9,05 10,93 36,42 12,34 5,46 2,62	 0,80 0,64 0,44	2,17 62,78 14,51 9,88	2.80 77,19 — — —		7,80 +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 86,90		84,0
Anthracite ,,	2,02		4,25		20,10		-	
•	l	I	l	Dig	tized by	G0(	bgle	II

# Tabella IVa. (Zu Kapitel V, 5.)

# Proz. Zusammensetzung der von Kohle exhalirten Gase nach Volumen.

No.		CH₄	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Н	CO <sub>2</sub>	со	0	N
I	Bunsen (1854), Gas aus den Schaum-							
11	burger Steinkohlengruben (Wälder- thon bei Obernkirchen) E. v. Meyer (1872), Bläser im Schiefer-	90,53	_	?	}	10,22		
III	thon der Grube Kronprinz Friedrich Wilhelm (Saarbrücken) Derselbe (1872), Gasreiche Wetter vom	23,57	_		ı —	_	16,09	60,34
111	Albert-Schacht der Gerhard-Grube (Saarbrücken).	22,52	_	_	0,62	 	14,01	62,85
IV	Schondorff (1876), Bläser, ebendaher	93,664	0,884		0,628	_	4,	324
v	Derselbe (1873-75), Gasreiche Wetter von Grube Heinitz (Saarbrücken).	4,514	0,063		0,409	. –	17,942	77,272
VI	Bläser von Zeche Bonifacius bei				İ	ž Ž		
	Essen	90,94	-	1,40	0,30	-	7,	36
VII	Gas aus den Schachtsümpsen der				İ	1		
!	Grube Kreuzgräben (Saarbrücken	57,41	-	5,68	1,54	_	35	,37
VIII	Bläser von Zeche Consolidation (Westfalen)	89,88		5,84	0,67		3,	Ř1
IX	Desgl. von Zeche Shamrock							
	(11.00.00)	83,97	_	2,15	0,77	_	18	3,11
X	Schlagwetter von Zeche Lothringen (Westfalen)	27,95		1,35	0,45	_	70	25
ХI	Desgl. von Grube Maria bei Hön-							
	Desgl. von Grube Maria bei Hön- gen (Aachen)  Desgl. von Zeche Zollern bei	14,24	_	0,90	0,10	<del> </del>	84	,76
XII	© E Desgl. von Zeche Zollern bei □ Dortmund	7,00	!	0,27	0,41	!	00	2,32
ХIII	To Dorimund	1,00	1	0,21	0,71	_	32	,02
	Dortmund	9,58	<u> </u>	0,36	0,98	<u> </u>	88	,08
XIV		<b>4,74</b> 9	_	0,088	0,134	! !	05	029
хv	Bläser von Grube König (Saarbr.)	84,89	1,62	0,000	0,65	l		2,84
XVI	Desgl. von Obernkirchen (Schaum-	01,00	1,02		0,00		12	»O±
xvII	Desgl. von Obernkirchen (Schaumburg)  Desgl. von Grube Neue Cons.	60,46	37,62	_	2,56	_	_	_
AVII	Friedenshoffnung bei Walden-							
	burg (Niederschlesien)	57,33	0,32	_	0,12		42	2,23
xvm	Poleck-Breslau (1881), Schwere Wetter							
	der Grube Ver. Glückhilf b. Walden-							
	burg (Niederschlesien)	34,93	2,89	_	41,49	-	-	20,69
XIX	Derselbe. Ebendaher	32,65	3,99		41,49	1,87		20,00
XX	Muck (1881), Grubenlust von Zeche Neu-Iserlohn (Westsalen)	0,72		_	1,00		19,60	77 77
ххі	E v. Meyer, Grubenlust von Grube	0,12	_	_	1,00	Wass	r 19,00 erdampi	: 0,91
	Kronprinz, Wahlschieder Flötz (Saar-							
	brücken)	2,39	_	<del>_D</del> igiti	1,25	009	17,77	78,59

# Tabelle V. Zersetzungsprodukte bei der trockenen Destillation der Steinkohle.

	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1			C12H19N		Reten $C_{18}H_{18}$ Idrialen $C_{22}H_{14}$		
CS <sub>2</sub> StickstoffN				Rubidin C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N Viridin	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>			
stoffe Schwefel-		$C_4H_{10}$		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N Corindin C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	damit homologer Säuren	(und Isomere) Methylanthra- u. s. w. cen C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>		
felte Koh- lenwasser-		$C_3H_8$ Butan		C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N Acridin	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> Methyläther des	(und Isomere) Anthracen Propan $C_3H_8$ Phenanthren Rutan C H		
SH <sub>2</sub>	1	$C_{13}H_{10}$ Propan		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N Parvolin	$\begin{array}{ccc} \log \operatorname{en} & \operatorname{K\"{o}rpern} \\ \operatorname{C_7H_8O_2} & \operatorname{C_8H_{10}O_2} \end{array}$			
Schwefel-		ten $C_{12}H_{10}$ Fluoren		$C_8H_{11}N$ Leukolin	Kreosot bestehend aus den drei homo-	Cl		
Rhodan	oxyd CO	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Butylen	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N Collidin	$C_6H_4(OH)_2$ (3 Isomere)	~ ~	rhodanid NH <sub>4</sub> SCN	
NH <sub>3</sub>	(Methan)		Propy-	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$	na .	SH.NH, Ammon-	
drid CO <sub>2</sub>	Sumpf-	Stryolen	Aethy-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> Picolin	(3 Isomere) Phlorol C.H.,O	$\begin{array}{ccc} \operatorname{Benzol} \operatorname{C_6H_6} & \operatorname{Naphtalin} \\ \operatorname{Toluol} & \operatorname{C_{01}H_8} \end{array}$	y- ±	-
Kohlen-	Wasser-	Benzol	A cety-	$C_8H_5N$ Anilin	Phenol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH KresolC <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> OH			
standtheile	theile	Dämpfe	Gase	Pyridin	(Carbolsäure)	flüssige feste	Ammon- Ammon-	standtheile 10—5%
Verunreini- gende Be-	Verdün- nende Bestand-	ebende dtheile	Lichtgeb Bestandtl	Basen	Säuren und Ester	Kohlenwasserstoffe	Haupt- Neben- bestand- bestand- theile theile	(90—95%) Schwefeleisen 10—5% Erdige Be-
Digitized by	II. Gas	H		•	II. Theer	П	I. Ammoniak- wasser	Cokes  Kohlenstoff
Goo				at	Destillat			
ogle				7	Steinkohle destillirt.	Stein		
	Ofcinomic.		מווטוו נ	CSUIT	T OCKCTICIT T	Berseight Baltionnyte her her morkettett hestittgiton her	rdegmear	

# Sachregister.

Die römischen Ziffern sind die Nummern der Tabellen am Schlusse des Buches, Nicht aufgenommen ist in das Register eine Anzahl von Verbindungen, welche in entfernterer Beziehung zur Steinkohle stehen, z. B. Durchgangsprodukte bei der Theerfarbenfabrikation, viele Theerfarben im Einzelnen, ferner auch minder wichtige Theerbestandtheile u. dergl.

### Α.

Abstammung d. Steink. 1, 135 ff., 162 ff. Acenaphten 223.

Acetylen 153.

Aethan 79, 81.

Aethylen 86, 187.

- reihe 223.

Alaune 98, 101.

Algen 165.

Alizarin 230 ff.

Alkalien, s. Kali in Natron 98.

Allophan 103.

Amidobenzol 147.

Ammoniak, kaust. wässr. 243.

- -salze 240 ff.
- -sulfat 241.
- wasser 238 244.

Amylen 187.

Amylobakter, s. Bakterien.

Anilin 147, 224.

-farben 228 ff.

Anlauffarben 43, 44.

Anthracen 146, 226.

- -farben 230 ff.
- -- -öl 225.

Anthracit 1, 2, 14, 18, 19, 33, 43, 55, 64, 65, Ib.

Anthrakoxen 67.

Antifebrin 232.

Antipyrin 232.

Asche, Abstammung 88, 89.

- -, Bestandtheile 88-93, 98, 99.
- Bestimmung 93 95.
- -, Einfluss auf Cokesausbeute und Flamme 34 ff.
- -, Schmelzbarkeit 99, 100.
- -, Gehalt der Steinkohle 34.

Auf blähung " 28—32.

Augen (-Kohle) 40, 49.

### В.

Backfähigkeit 4 ff.

Backkohle 13, 16, 18, 24, 25, Ia, III.

Bakterien 173 ff.

Baryt 92.

Benzol 145, 146, 147, 221, 226, 228 ff.

Berengelit 67.

Bergmittel 57, 61, s. a. Brandschiefer.

Bildung der Steinkohle 134, s. a. Abstammung.

Bitumen 19, 152, 161.

Blackband, s. Kohleneisenstein.

Bläser IV.

Blattel- (Brettel-) Kohle 47.

Blätterteig-Kohle 41 ff., 52, III.

Bleiglanz 102.

18\*

Bleioxyd 102. Bogheadkohle 47. Bohrprobe 37. Brandschiefer 56-58, III. Brauneisenstein 101. Braunkohle 1, 2, 112, 152, 155, 159, 177, 178, 180, 182, 187. Brennwerth 185 ff. --, Abnahme durch Verwitterung 121. Brenzcatechin 179. Briquette 234 ff. Brom 98. Buntkupfererz 102. Butylen 87.

### C.

Calorien, s. Wärmeeinheiten. Cannelkohle 46-49, 247, 248, I, III, III a. Capronsäure 144. Carbohumin 169. Carbolsäure 226, 232. Carbolöl 225. Carbonate 49. Carbonyl 142. Carboxyl 147. Carolathin 103. Cellulose 5, 6, 153, 158, 172 ff, Ceten 187. Chenopodin 172. Chloride 91, 103, 104. Chlornatrium 103, 104. Chlorophyll 157, 158. Chrysen 146. Coke, Ausbeute 14-18, 26, 27, 34-37, 188. -, Bestimmung der Ausbeute 9 ff.

-, Chem. Zusammensetzung 202-204.

Dichtigkeit 200.

Entschwefelung 205 ff.

-, -Haare 204.

—. Härte 201.

—, als Haupterzeugniss 197.

—, Hygroskopicität 201.

—, Nässe 201, 202.

als Nebenerzeugniss 217, 218.

-, Porosität 201.

Coke, Schwefelgehalt 205 ff.

-, Spec. Gewicht 200.

-, Technische Ausbeute 200.

Cokesöfen (mit Nebengewinnung) 219,

Cokesofentheer 228.

### D.

Dachpappe 221. Destillation, trockene 3, s. a. Leuchtgas und Theer V. —, fraktionirte 224. Destillationsrückstände 11, 12. Devonkohle 182. Dextrin 36. Diamant 152, 153, 186. Differenzirung 39. Dimethylbenzol 147, Durchschnittsprobe 60.

# E. Einäscherung, s. Aschenbestimmung.

Eisencarbonat 90, 101. Eisenkies, s. Schweselkies. Eisenoxyd 91, 92. Eisensalze, oxydirende Wirkung 110, 111, 118. Erdgas 257. Erdöl 257 ff. Essigsäure 177, 224. Esskohle Ib F.

Faserkohle 50, 55, 58, 59, 65, 111. Fettkohle, s. Backkohle. Fischreste 55, 257 ff. Flächenanziehung 133. Flamme 33, 34.

### G.

Gagat 47. Gas, s. Generator-, Gruben-, Leucht-, Natur-, Wassergas. Gase, v. d. Steink. eingeschlossene

77-85.

Flammkohle 33.

Gase, v. d. Steink. exhalirte 86-88, IV. Inkohlung 169, 171. -, v. d. Braunk. exhalirte 83. -, in d. Steinkohle neugebildete 79, 85. Gasgemische, explosive 78. Gaskohle 14, 15, 60, 61, 97, I, III, IV, IVa. Gasretortencoke 186. Gastheer 219, 228. Gaswasser, s. Ammoniakwasser. Gemengtheile d. Steink. mechanische 38. Generatorgas 249, 254. Glanzkohle 26, 39, I, Ia, Ib, III, IIIa. Glührückstand 107, s. a. Cokesrückstand. Graphit 152, 186. Grobkohle 55. Grubengas, s. Methan. Grubengase 86 ff., IVa. Grubenluft 86 ff., IV a. Grubenwasser 91, 103, 104. Guyaquilit 67, Gummi 5, 6, 157, 159.

### H.

-- -steinkohle 158, 159, 161.

Gyps 95, 100.

Halden 101. Harzartige Körper 65 ff. Hatchattin 68. Heizkraft, Heizwerth, s. Brennwerth. Hochofentheer 228. Holz 2, 112, 138. Holzgummi 162. Holzkohle 186. -, mineralische, s. Faserkohle. Holztheer 221. Hydratwasser 37, 91. Hydrargillit 103. Hydroxyl 143, 148. Hygroskopicität 73 ff.

### I (J).

Idrialen 146. let 47, 83. Jod 98. Indigo 231, 259. Infiltrationen 88-90. Irisiren d. Steinkohle, s. Anlauffarben. Isomerie 5, 60, 128, 188, II.

### K.

Kaolinit 102. Kali 98. Kalamiten 65. - -form 39, 45, 49. Kalk 92, 98, 99. -karbonat (-spath) 90. Kiese 90, 91. Kieselsäure, freie 103. —, lösliche 91. Klassifikation 8-21 ff. Kleinkohlen 124. Kochsalz, s. Chlornatrium. Kohlehydrate 5, 6. Kohlendestillation im Kleinen 196-197. Kohleneisenstein 90. Kohlengattungen 8 ff., I, Ia, 1b. Kohlenoxyd 83, 88. Kohlenoxysulfid 87. Kohlensäure, s. Grubengase und Kap. VII. und VIII. Kreidekohle 178. Kreosotöl 227. Kupfererze 101. Kupferoxyd 92.

### L.

Landpflanzen 162, 166 ff. Leichtöl 225. Leitflötze 61. Lepidodendron 65. Leuchtgas 244-248. Licopodiaceen 89. Lignit 2. Lösliche Bestandtheile, s. Harzartige.

### M.

Malachit 103. Mannit 165. Mappe 61.

Mattkohle 26, 44, 49, 50, III.

Meerespflanzen 162 ff.

Mercaptan 253.

Metamylen 187.

Methan (Methylwasserstoff) 79, 80, 81.

— -reihe 223, s. auch Grubengase, eingeschlossene Gase.

Methylbenzol 147.

Middletonit 66.

Mikrostruktur 63—65, 165—172.

Milchzucker 36.

Millerit 103.

Mineralbestandtheile 88 ff.

Molassekohle 182.

Murajewnakohle 47.

### N.

Natron 98.

Nakrit, s. Kaolinit.

Naturgas 255 ff.

Naphta 226.

Naphtalin 146, 223, 226.

- -farben 232.

Nickelkies 103.

Nitrobenzol 147.

### О.

Oxalsäure 72.

Oxydation der Steinkohle durch Erhitzen, Verwittern, oxydirende Agentien 107.

Oxypikrinsäure 72.

Ozokerit 88.

### P.

Paramylen 187.
Pech, s. Theerpech.
Pecbsteinkohle 54, 181, III.
Pectinsubstanz 162, 165.
Pectose 157.
Pflanzenabdrücke 161.
Phenacetin 232.
Phenol 147, 232.
Pholerit, s. Kaolinit.
Phosphor 98.
Phosphorit 90.

Pikrinsäure 230.
Polymerie 153.
Probenahme 60.
Propan 87, 144.
Proteinkörper 3.
Pseudocannelkohle 42, 48, 54 IV.
Pyridinbasen 228.
Pyroretin 66.

### Q.

Quarz 103.

### R.

Reduktionskohle 32.
Resorcin 72.
Reussinit 66.
Rohrzucker 36.
Rosanilin 229.
Rosthornit 67.
Russ (Steinkohlenruss) 98.
Russkohle 55, 58, 59.

Salicylsäure 232.

Salmiak 243. Salol 232.

### S.

Salzlager 104. Sandkohle Sauerstoff, Absorption durch Kohle 107. Schichtflächen 90. Schlagende Wetter 77, 78, IV. Schmelzbarkeit der Steinkohle, s. Backfähigkeit. Schmiedekohle 20. Schmieröl 227. Schrampacken 90. Schwefel 95.ff. -, freier 95. -, schädlicher 96, 97. organischer 95, 97, 208. Schwefelhaltige Körper, im Leuchtgas 244, 245. -, im Theer 224. Schwefelkies 58, 80, 97, 205 ff. Schwefelkohlenstoff 97.

Schweselwasserstoff 97. Schweröl 225. Selbstentzündung 129 ff. Sinterkohle 13, 18, 45. Spathe 90. Spec. Gewicht 14, 106. Steinkohle, künstliche 154-161. Stärke 5, 6, 36, 159. -- -steinkohle 158, 161. Stickstoff 3, 57, 79, 215. - - haltige Körper im Theer 224. -, im Coke 215. Störungen 48. Streifkohle 44. Strontiansalze 101. Styrole 223. Substanzverlust, s. Verwitterung. Sulfate 101. Sulfide 101, 102. Sumpfgas, s. Methan.

### T.

Tang, s. Meerespflanzen. Tertiärkohle 182. Theer 218 ff.

- -, Bestandtheile 223.
- -, Bestimmung 223.
- -, Destillation 222 ff.
- -, Elementarzusammensetzung 222.
- -, direkte Verwendung 221.
- -, Cokesofentheer 219.
- -farben 228-233.
- -, Gastheer 219.
- Gewinnung 219, 220, 244.
- Oesen 219, 220.
- Pech 227, 228, 234 ff.

Theer, präparirter 221, 238. Thonerde, s. Aschenbestandtheile. Torf 2, 173.

### U.

Ulminsäure 160, 161. Ulodendron 65.

### V.

Valenz, s. Werthigkeit
Vasculose 157, 160, 161.
Vercokbarkeit, s. Backfertigkeit
Verdampfungsversuche 191 ff.
Vergasungswerth, Abnahme durch Verwitterung 128.
Verkohlung, s. Abstammung und Bildung der Steinkohle.
Vertorfung 160, 164.
Verwitterung 104 ff.
Vorlauf 225.

### W.

Wälderthonkohle 33, 182, 200.
Wärmeeinheiten 185 ff.
Wassergas 249-255.
Wasserstoff, disp. u. geb. 2, 26 ff., 29, 112, 127, 177.

—, freier, in Grubengasen 86.
Werthigkeit 142.

### Z.

Zinkblende 102. Zinkoxyd 102. Zinnober 103. Zucker 159, s. a. Rohrzucker, Milchzucker.

- -huminsäure.
- -steinkohle 158.

# Ortsregister.

### Afrika.

Natal I, Ia.

### Amerika.

Pennsylvanien 63, 255—259. Virginia Ia.

### Bayern.

(Molassekohle) 182. Kronach und Stockheim 248.

### Belgien.

Centre Ia. — Charleroy Ia, Ib. Mons 219, I, Ia.

### China.

? Ib.

### England.

Durham 62, 80, Ia.

Newcastle I, Ia, IV, 248.

Schottland I. — Sudwales 62, Ib.

Wigan I, 248.

(Unbekannte Distrikte IVa.)

### Frankreich.

Alais I<sup>a</sup>.

Bessèges 219. — Blanzy I.

Commentry I. — Creuzot 188, I<sup>a</sup>, I<sup>b</sup>.

Epinac I.

Montceau 189.

Pas de Calais I, I<sup>a</sup>.

Rive de Gier I<sup>a</sup>. — Ronchamp 188.

Simyrols 178.

Valenciennes I<sup>a</sup>.

### Italien.

Monte Bomboli 178.

### Kleinasien.

Djiddeh a. schw. Meer 181.

### Preussen.

Aachen (Wurmrevier) 2, Ia, IVa. Borgloh 123.

### Osnabrück.

Piesberg 2, Ib.

### Ruhrbecken.

Zechen:

Alma II. - Alstaden Ib, III, 53. Bickefeld Ib. - Blankenburg 43. Bonifacius I. Carolus Magnus Ia. — Concordia 53, III. Consolidation IV, IV a. Constantin d. Gr. IV. Courl 122, Ia. Dahlbusch III a. — Dannenbaum 42, III. Dorstfeld 54, 181, I, III. Ewald 75, III. Friedlicher Nachbar 42, III. Graf Bismarck 75, I. Hamburg Ib. - Hannibal 6, 60, III. Hannover 2, 75. — Hansa 6, 61, III. Holland 2, III. Toachim I. Johannes Erbstollen 53, III. Langenbrahm 2, Ib, III. Lothringen IVa, Louisenglück 1b.

Massen Ia, III, 61. — Minister Stein 51.

Mont Cenis I, II.

Nachtigall Ib. — Neu-Iserlohn IVa.

Nordstern 6, I, III, IIIa.

Pluto 6, 51, 60, II, III.

Präsident Ia, II. — Prosper 2.

Rheinpreussen 53, III. — Roland 53, Ia.

Schürbank und Charlottenburg 61.

Sellerbeck Ib.

Shamrock IVa.

Tremonia IVa.

Westende III.

Zollern IVa. — Zollverein IV.

# Saarbecken.

Gruben:

Friedrichsthal 189, I.
Geislautern IV.
Gerhard 80, IV, IVa.
v. d. Heydt 189. — Heinitz I, IVa.
König IVa. — Kreuzgräben IVa.
Kronprinz IVa.
Louisenthal 189, I.

Sulzbach I. (Liegendes System v. Saarbrücken I.)

### Schaumburg.

Obernkirchen Is, IVs, 200, 248.

### Schlesien.

(O.-Schles.) Beuthen 123, I, 248.

### Niederschlesien.

Carl-Georg-Viktorgrube Ia.
Friedrich-Hoffnungsgrube IVa.
Glückhilfgrube I, IVa.
v. d. Heydtschacht I.
(Andere a. d. Waldenburger Revier 62,
110, 111.)

### Sachsen.

Burgk 79, 80, II, IV. Niederwürschnitz II. Oberhohendorf II. Planitz II. Zwickau 80, 81, II.

# Namensverzeichniss

(unter Weglassung der Firmennamen S. 233, 234).

### Α.

Addie 239. Agricola 135. Appolt 220. Armstrong 210. Arnold 195.

### В.

Baeyer 231. Balling 209. Baltzer 140, 141. Barley 65. Barthelemy 210. Baroulier 156. Bary, de 173, 174. Bèche, de la 191. Bernthsen 230. Beroldingen, v. 137, 160. Berthelot 78, 186. Bessemer 210. Bischof, G. 86, 138, 139, 162. Blass 252. Bleibtreu 210. Blum 241, 243. Boutigny 135. Broockmann 87. Brunck, F. 220. Brunck, H. 232. Brix 192. Bunsen 86, 247.

Bunte 193.

### C.

Cagniard-Latour 155, 156. Calvert 210. Caro 221. Carvès 211, 219. Claridge 210. Clemm 221. Coffey 241. Coppé 219.

### D.

Dana 66. Dwight 252. Dixon 78. Dollfuss 192. Dondorff 68. Dulong 185 ff.

### E.

Elvers 243. Engelhorn 221. Engler 255, 257 ff. Eschka 96, 208.

### F.

Fahnehjelm 251.
Faraday 229.
Farbaky 252.
Favre (und Silbermann) 186.
Fayol 129, 130.
Feldmann 241, 243.
Figuier 162.

Finkener Ib.
Fischer (und Rüst) 167, 168.
Fischer, E. 229.
Fischer, O. 229.
Fleck 15, 20-25, 29, 37, 67, 105, 140.
Foster 5, 11.
Fouqué 84.
Fuchs, N. v. 136.

### G.

Gasch I.
Göppert 137, 155.
Gräbe 230.
Grahn 245.
Grandidier 210.
Gröbe 255, s. a. Lürmann.
Grüneberg 241, 243.
Grundmann 105, 123—126, 195.
Gruner 14, 16—18, 31, 54, 55, 63, 65, 137, 185, 188.
Gümbel, v. 63, 168—172

### H.

Hanlon 252. Hansen 195. Hartig 192. Hasslacher 84. Hefelmann I, Ia. Hatton de la Goupillière 84. Heumann 259. (Hensel 136.) Hilt 18, 19. Hinrichs 76. Hochstetter 211. Höfer 67. Hofmann, Albert 85. Hofmann, A. W. v. 229. Hoffmann 219, 220. Hoppe-Seyler 175, 177. Humboldt 257. Hutton 137, 167. Hüssener 219, 220.

### J.

Jacobsen 73, 179. Jähn I, Ia. Jameson 219.
Johnsen 191.
Johnston 66, 67.
Julius, Paul 195, 231.

### K.

Keller 86. Kekulé 229. Kessler 101. Kirwan 136. Knab 219. Knublauch 247. Kopp 210. Kosmann 102. Krämer, G. 237. Kremers 177.

### L.

Lake 221.

Landolt 247.

Laurentz 67.

Liebermann 230.

Liebig 138.

Lilienberg 252.

Lowe 252.

Lunge 159, 196, 219, 225-228.

Lürmann 220, 255.

### M.

Mallet 67, 241, 243.

Mankowsky 211.

Marsilly 130, 131, I, Ia, Ih.

Mendelejeff 257.

Meusel 178.

Meunier 185 ff.

Meyer, E. v. 78 ff., IV, IVa.

Miller 5, 11, 222.

Mitscherlich 173, 229.

Mohr, F. 39, 98, 162, 180.

Morawsky 73, 179.

Müller-Pack 243.

Muspratt 195.

### N.

Nietzki 195, 231.

О.

Otto, C. 219, 220.

P.

Parrot 162. Parry 203, 204. Pauwells (-Dubochet) 220. Percy 22. Petzholdt 166-168. Philippart 37, 211. Platz 122, 204. Playfair 84, 191. Poleck 25, 28, IVa. Poumaréde 162. Preissig 237. Prudhomme 231.

Q.

Quaglio 220, 221, 252.

R.

Rammelsberg 66. Raumer v. 136. Reder 105, 118, 120. Regnault 14, 130, 159, I. Reinsch, H. 71, 72, 98. Reinsch, P. F. 165-168. Richardson 76, Ia. Richters 74-76, 79, 80, 117, 121-123, 127, 129-131, 133, 140, 149, I, Ia. Römer 102. Roper 210. Rue 210. Rüst 168. Runge 229.

S.

Sauer 96. Sauerwein 192. Scheuchzer 137. Scheurer-Kestner 187-193, I, Ib. Schilling 195, 197. Schinnerer 73, 179.

Schmitz 196. Schondorff 13, 16, 18, 30, 39, 44, 45, 55, 76, 84, 86, 87, IV. Schulz, G. 195. Schulze, F. 73, 178. Schulze, H. Siemens 254. Siepmann 71. Silbermann s. Favre. Simon 219. Solvay 241. Stanck 66. Stein 15, 23, II. Strong 252. Sutherland 252.

Т.

Tappeiner 174, 175. Teschemacher 65. Thomas 78, 83. Thompson 105. Thomsen 162. Thieghem, van 160, 164, 173 Trécul 173.

U.

Unverdorben 229. Urbain 157.

V.

Varrentrapp 109, 126. Vieille 78. Violette 155, 156. Voigt 135.

W.

Wagner, A. 136 Wagner, R. 195. Webster 135. Weiss, E. 40, 41. Werner 156. Williams 137. Wunder 247.

Z.

Zinin 229.





